PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 21 — 1. November 1936. Redaktionsschluß für Nr. 23 am 15. November 1936. — 37. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Moser, Messung der wahren spezifischen Wärme von Silber, Nickel, β-Messing, Quarzkristall und Quarzglas zwischen + 50 und 700° C nach einer verfeinerten Methode. S. 737.

H. v. Steinwehr und A. Schulze, Untersuchungen über die Wärmetönung bei metallischen Umwandlungen. IV. Nickel. S. 753.

S. Rothschild, Über Sensibilisierung von Phosphoren. II. S. 757.

A. Hammer, Die Rolle der Fresnelschen Mitführung des Lichtes beim Airyschen Versuch. S. 764.

E. Justi, Über die Beeinflussung von Umwandlungstemperaturen durch ein äußeres Magnetfeld. S. 766.

Nachrichten S. 768.

ABHANDLUNGEN.

Messung der wahren spezifischen Wärme von Silber, Nickel, β-Messing, Quarzkristall und Quarzglas zwischen + 50 und 700° C nach einer verfeinerten Methode.

Von Helmut Moser.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die wahren spezifischen Wärmen fester Körper in höheren Temperaturen sind nur in wenigen Fällen genau bekannt. Bei den meisten kalorimetrischen Untersuchungen wird die mittlere spezifische Wärme eines größeren Temperaturbereiches gemessen (Mischungsmethoden). Aus den Ergebnissen solcher Messungen kann die wahre spezifische Wärme nur dann mit größerer Genauigkeit berechnet werden, wenn ihre Änderung mit der Temperatur gering ist und formelmäßig erfaßt werden kann. Gerade in der Nähe von Umwandlungspunkten, wo der Temperaturverlauf der wahren spezifischen Wärme besonders interessant wird, versagt diese Berechnung, da die wahre spezifische Wärme nur als kleine Differenz zweier großer Zahlen gewonnen werden kann und daher mit verhältnismäßig großem Fehler behaftet ist.

Mit den Verfahren, bei denen der Temperaturanstieg des Versuchskörpers bei bekannter (elektrischer) Energiezufuhr gemessen wird (wie z. B. beim Nernstschen Vakuumkalorimeter), ist bisher fast nur in tieferen oder gewöhnlichen Temperaturen eine größere Meßgenauigkeit erreicht worden. In höheren Temperaturen treten hier zahlreiche Schwierigkeiten auf (erhöhte Wärmeverluste durch Strahlung, schlechter Wärmekontakt innerhalb des Kalorimetergefäßes, Isolationsschwierigkeiten u. a. m.), so daß bisher nur wenige Versuche unternommen wurden, diese Verfahren auch für höhere Temperaturen auszubilden[1]). Die Genauigkeit, die dabei bisher erzielt wurde, wird von den betreffenden Autoren verschieden angegeben, dürfte aber in der Nähe von 500° 1 Proz. kaum erreicht haben. Ähnliches gilt auch für die Methoden der direkten Beheizung von Drähten oder Stäben durch den elektrischen Strom, die außerdem auf elektrisch leitende Substanzen beschränkt sind.

Das Verfahren, das in dieser Arbeit beschrieben wird, liefert unmittelbar die wahre spezifische Wärme und ist dem von Perrier und Roux[1]) angewendeten ähnlich. Das eigentliche Kalorimeter aus Silber, das den Versuchskörper umschließt und mit einer Heizwicklung versehen ist, befindet sich im Innern eines elektrischen Ofens, dessen Temperatur mit annähernd unveränderter Geschwindigkeit auf 700° gebracht werden kann. Die Messungen können nahezu adiabatisch (ohne Wärmeverluste) durchgeführt werden. Um dies zu erreichen, wird das Kalorimeter durch geeignete Wahl der Heizstromstärke in seiner eigenen Heizwicklung so erwärmt, daß

1) Es seien hier insbesondere folgende Arbeiten genannt, die sich mit der Messung wahrer spezifischer Wärmen in höheren Temperaturen nach dem Verfahren der „primären Wärmezufuhr" befassen: A. Perrier und H. Roux, Mém. de la Soc. Vaud. **1**, 109, 1923; H. Klinkhardt, Ann. d. Phys. **84**, 167, 1927; Seekamp, Diss. Breslau 1932; G. L. Carpenter und T. F. Harle, Proc. Phys. Soc. London **44**, 383, 1932. Bezüglich älterer und sonstiger Methoden siehe A. Eucken, in Wien-Harms Handbuch der Exper.-Physik, Bd. VIII, 1. Teil, 1929.

zwischen Kalorimeter und Umgebung nach Möglichkeit keine Temperaturdifferenz besteht. Da die Herstellung eines guten Vakuums in höheren Temperaturen Schwierigkeiten bereitet und andererseits ein Zutritt von Luft wegen etwaiger Oxydation der zu untersuchenden Substanzen vermieden werden muß, befindet sich das Kalorimeter in einer Argonatmosphäre von vermindertem Druck.

Es hat sich gezeigt, daß dieses Verfahren bei geeigneter Konstruktion des Kalorimeters und bei Berücksichtigung sämtlicher Fehlerquellen die wahre spezifische Wärme fester Körper in dem Temperaturgebiet von + 50 bis + 700° auf etwa 0,5 Proz. (absolut) genau zu messen gestattet. Die Messungen der wahren spezifischen Wärmen von Silber, Nickel, β-Messing, Quarzkristall und amorphem Quarz, die in dem zweiten Teil dieser Arbeit mitgeteilt werden, zeigen im Mittel noch etwas kleinere relative Schwankungen.

I. Versuchsanordnung und Meßverfahren.

1. Beschreibung des Kalorimeters.

Das eigentliche Kalorimeter (Abb. 1) besteht aus einem beiderseits geschlossenen 0,5 mm starken Silberhohlzylinder k_1 von 23 mm Durchmesser und 52 mm Länge. Der Boden des Zylinders ist abnehmbar und wird von einem gut passenden Silberdeckel f mit Bajonettverschluß

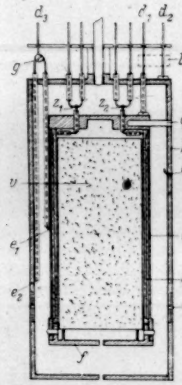

Abb. 1. Kalorimeter für höhere Temperaturen.

gebildet. Als Kalorimeterheizung dient eine bifilare Wicklung von 1 mm breitem und 0,05 mm starkem Platinband, das in entsprechende Rillen des Magnesiazylinders m verlegt ist. Eine Berührung mit dem Silberzylinder k_1 wird durch eine dünne Lage von Glimmer verhindert. Die durch Quarzröhrchen isolierten 0,5 mm dicken Stromzuleitungen führen von der Heizspule zu den Verzweigungspunkten z_1 und z_2, an denen je zwei 0,5 mm starke Silberdrähte angeschweißt sind. Die dem Kalorimeter zugeführte elektrische Leistung wird aus der Heizstromstärke und der Spannung an den Verzweigungspunkten mit Hilfe eines in internationalen elektrischen Einheiten geeichten Ampere- und eines Voltmeters ermittelt (Abb. 3). Der Widerstand der Heizspule beträgt 3 Ohm bei Zimmertemperatur. Die Isolation erwies sich selbst bei der höchsten Temperatur (700°), der das Kalorimeter ausgesetzt wurde, als ausreichend.

Die Umgebung des eigentlichen Kalorimeters k_1 wird durch den oben und unten geschlossenen Silberhohlzylinder k_2 von 1 mm Wandstärke gebildet, dessen Unterteil vermittels des Bajonettverschlusses b entfernt werden kann. Durch drei um 120° gegeneinander versetzte Quarzstäbchen (in Abb. 1 ist nur ein Stäbchen q gezeichnet), die in entsprechende Bohrungen von k_1 und k_2 eingreifen, wird der Zylinder k_1 in k_2 zentrisch festgehalten.

Zur Temperaturmessung dienen Silber-Konstantan-Thermoelemente, wobei die beiden Silberzylinder k_1 und k_2, die mit den Silberzuleitungen d_1 und d_2 versehen sind, selbst einen Teil dieser Thermoelemente bilden. An dem inneren Silberzylinder k_1 ist bei e_1 ein Konstantandraht vermittels einer Silberniete befestigt und in gleicher Weise etwa 2 cm oberhalb und unterhalb von e_1 und um 120° gegeneinander versetzt (in Achsenrichtung betrachtet) zwei weitere Konstantandrähte (in Abb. 1 nicht gezeichnet), die zu der gemeinsamen Verschraubung g führen. Diese drei Konstantandrähte sind von den Meßstellen bis zur Verschraubung gleich lang, so daß zwischen d_1 und d_3 (Konstantandraht) eine Thermokraft gemessen wird, die der mittleren Temperatur dieser drei Meßstellen entspricht. In ähnlicher Weise sind an dem äußeren Silberzylinder k_2 zwei Konstantandrähte bei e_2 und e_3 angebracht (letzterer ist in Abb. 1 nur unvollständig gezeichnet) und zur Verschraubung g geführt. Die zwischen d_1 und d_2 beobachtete Thermokraft entspricht daher einer mittleren Temperaturdifferenz zwischen den beiden Zylindern k_1 und k_2. Die Verschraubung g ist aus demselben Material hergestellt wie die Konstantandrähte. Die Silberzylinder k_1 und k_2 zeigen gegen die Silberdrähte d_1 und d_2 keine merkliche Thermokraft.

Der Einbau des Kalorimeters in den elektrischen Ofen ist aus Abb. 2 ersichtlich. Es hängt an dem 2 mm starken Konstantandraht i (geerdet) im Inneren des glasierten Porzellanrohrs p, an das bei c der Glasschliff s angekittet ist. Die

verschiedenen Zuleitungen zum Kalorimeter (in Abb. 2 sind nur die Thermoelemente gezeichnet) führen durch die Bohrungen eines am Kopfe befindlichen Hartgummizylinders h und durch einen Kittverguß ins Freie. Sie sind durch

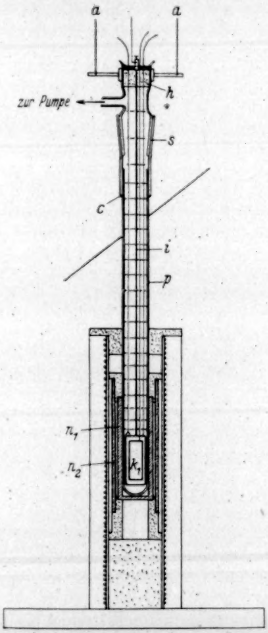

Abb. 2. Vollständige Versuchsanordnung.

mehrere mit entsprechenden Bohrungen versehene Scheibchen aus Marquardtscher Masse vor gegenseitiger Berührung geschützt. Der Kopf der ganzen Anordnung, der auch das eigentliche Kalorimeter trägt, ist bei aa an einem Eisengerüst aufgehängt. Der Ofen steht auf einem in der Höhe verstellbaren Eisenrahmen desselben Gerüstes und kann mitsamt dem Rohr p und dem anschließenden Außenschliff s so weit gesenkt werden, daß das Kalorimeter k_1 zugänglich wird. Der Silberzylinder n_2 und der Silbertiegel n_1 im Inneren des Ofens dienen einem guten Temperaturausgleich in der Umgebung des Kalorimeters. Um das durch die Ofenheizung hervorgerufene Magnetfeld zu kompensieren, ist um die Außenseite des Ofens eine Kupferspule von gleicher Windungszahl gelegt (in Abb. 2 nicht gezeichnet), die von dem Heizstrom in entgegengesetzter Richtung durchflossen wird[1]).

2. Meßverfahren.

a) Der gut passende Versuchskörper v (Abb. 1) wird in das Kalorimeter gebracht und die ganze Anordnung nach Abb. 2 zusammengesetzt und ausgepumpt, wobei der Ofen etwas über die Temperatur erwärmt wird, die das Kalorimeter bei den späteren Messungen höchstens erreicht. Wenn der Ofen wieder abgekühlt ist, wird das Kalorimeter mit reinem Argon[2]) von etwa 30 mm Hg Druck gefüllt. Soll eine Meßreihe ausgeführt werden, so wird zunächst die Ofenheizung in vorher erprobter Weise so eingestellt und öfters nachreguliert, daß die Temperatur mit annähernd unveränderter Geschwindigkeit ansteigt. Da dies in der Nähe der Ausgangstemperatur (20°) noch nicht möglich ist, können Messungen erst von etwa + 50° an ausgeführt werden. Im allgemeinen wird mit Temperaturgängen von 0,5—2 Grad/min und Temperaturanstiegen von 1—6° gearbeitet. Das eigentliche Kalorimeter k_1 (Abb. 1) wird nun durch Zufuhr der elektrischen Leistung $E \cdot I$ (E = Spannung in int. Volt; I = Stromstärke in int. Ampere) so stark beheizt, daß die mit dem Differentialthermoelement $d_1 d_2$ festzustellende Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Umgebung nach Möglichkeit Null wird. Unter diesen Umständen besteht zwar noch eine Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Versuchskörper; die Temperatur des Versuchskörpers steigt aber, sobald ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, mit derselben Geschwindigkeit an wie die des Kalorimeters. Alsdann beginnt die eigentliche Messung. Bei konstanter Leistung $E \cdot I$ wird die Zeit Δz beobachtet, während deren ein bestimmter Temperaturanstieg Δt des Kalorimeters stattfindet.

Der Temperaturanstieg des Kalorimeters Δt kann an dem Thermoelement $d_1 d_2$ (Abb. 1 und 3) mit Hilfe eines Dieselhorstschen Kompensationsapparates (mit Drehspulspiegelgalvanometer und Poggendorffscher Ablesung) beobachtet und durch zwei bestimmte Einstellungen dieses Apparates im voraus festgelegt werden. Δz wird mit einer Stoppuhr oder einem Chronographen gemessen als die Zeit zwischen den beiden Durchgängen des Nullpunktes der Skala

1) Besondere Versuche haben gezeigt, daß bei Wechselstromheizung ohne Kompensationsspule in einem Versuchskörper aus Nickel (Permeabilität 7,5 bei 10 AW/cm) eine Wirbelstrom- und Hysteresiswärme erzeugt wird, die im Höchstfalle 0,5 Proz. der durch die Kalorimeterheizung während eines Versuches zugeführten Energie beträgt. Da das Magnetfeld durch die Kompensationsspule auf 5 Proz. seines ursprünglichen Wertes herabgesetzt wurde, waren Wirbelstrom- und Hysteresiswärme als Fehlerquellen genügend ausgeschaltet.

2) Verunreinigungen < 0,5 Proz.

durch das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres bei den zwei Einstellungen des Kompensationsapparates. In der Zwischenzeit wird die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zwischen Kalorimeter und Umgebung durch Umschalten auf das Thermoelement $d_1 d_2$ (Umschalter U, Abb. 3) etwa 3mal bestimmt und ebenso oft auch — von einem zweiten Beobachter — die Heizstromstärke I und die Spannung E an den Enden des Widerstandes r (Abb. 3).

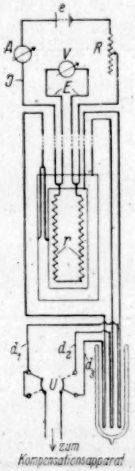

Abb. 3. Schaltskizze.

Die Formel zur Berechnung der wahren spezifischen Wärme c_p eines Versuchskörpers von der Masse g ist dann folgende:

$$c_p = \frac{1}{g}\left[\frac{(0{,}2390 \cdot E \cdot I - a)\cdot \Delta z}{\Delta t} - W\right]\cdot \frac{1}{1+b} \quad (1)$$

W ist die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters, a und b sind Korrektionen, deren Bedeutung später angegeben wird (vgl. *1* 2 *e* u. *g*).

b) Aus Abb. 3 ist zu ersehen, wie die dem Kalorimeter zugeführte elektrische Leistung gemessen wird. Die Spannung e der Stromquelle wird nach Möglichkeit doppelt so groß gewählt wie die Spannung E an den Enden des Heizwiderstandes r. Ist diese Bedingung ($e = 2E$) genau erfüllt, so ist der während des Versuches stattfindende Anstieg des elektrischen Widerstandes von r ohne Einfluß auf die elektrische Leistung N ($= E \cdot I$), da eine Zunahme von E durch eine entsprechende Abnahme von I ausgeglichen wird[1]).

Die Zeitmessung mit Hilfe einer in 0,1 sek. geteilten Stoppuhr war in dem vorliegenden Falle mit einem Fehler von höchstens 0,1 Proz. möglich. Bei besonderen Anlässen, wenn mehrere Messungen ohne Unterbrechungen hintereinander ausgeführt werden sollten, wurde an Stelle der Stoppuhr ein Chronograph verwendet. Der mittlere Gesamtfehler bei der Messung der elektrischen Energie ($E\,I \cdot \Delta z$) betrug etwa $\pm$0,2Proz.

c) Große Schwierigkeiten bietet die Temperaturmessung mit Thermoelementen in höherer Temperatur, besonders wenn man noch einige Tausendstel Grade bei der Differenzmessung mit Sicherheit erfassen will. Es kommt in dem vorliegenden Falle darauf an, Temperaturanstiege Δt des Kalorimeters von durchschnittlich 3° und Temperaturdifferenzen $\Delta\vartheta$ zwischen Kalorimeter und Umgebung von 0,1—0,01° auf etwa 0,005° genau zu bestimmen. Einerseits dürfen die Thermoelemente nicht zu unempfindlich sein, damit geringe zusätzliche Thermokräfte des Kompensationsapparates und der Zuleitungen — ein Kommutieren ist während der Messungen nicht möglich — und Nullpunktsänderungen des Galvanometers nicht merklich in Erscheinung treten, andererseits sind bekanntlich Thermoelemente mit höherer Thermokraft, wie Silber-Konstantan, auch nach dem Ausglühen noch nicht genügend homogen. Die sekundären Thermokräfte wegen der Inhomogenität des Konstantandrahtes in dem Stück des stärksten Temperaturgefälles oberhalb von g (Abb. 1) wurden dadurch berücksichtigt, daß dieser Draht bei der Eichung dieselbe Lage im Kalorimeter einnahm wie bei der späteren Messung. Der Konstantandraht wurde zu diesem Zweck bei g mit der Schweißstelle eines Silber-Platinelementes verbunden, dessen Thermokräfte durch Vergleich mit einem normalen Platinwiderstandsthermometer bekannt waren und das bezüglich seiner Homogenität keine solchen Schwierigkeiten bot. Alsdann wurden die Thermokräfte zwischen Konstantan-Silber und Platin-Silber von 100 zu 100° miteinander verglichen, wobei diese Thermoelemente den Silberdraht gemeinsam hatten, der später von g entfernt und als d_1 weiter verwendet wurde. Da zwischen der Verschraubung g und der Lötstelle e_1 bei 600° nur eine Temperaturdifferenz von

[1]) In anderen Fällen kann die Leistungsänderung berechnet werden nach der Formel

$$\frac{1}{N}\cdot\frac{dN}{dt} = \frac{r'}{(1+r'\cdot t)}\cdot\frac{(e-2E)}{e}$$

($r' = \frac{dr}{dt} = 0{,}004$ für Platin; t = Temperatur), woraus folgt, daß selbst in einem der ungünstigsten Fälle ($e = 6$ Volt; $E = 2{,}5$ Volt; $t = 100°$; $\frac{1}{N}\cdot\frac{dN}{dt} = 0{,}0005$) die Konstanz der während des Versuches zugeführten elektrischen Leistung genügend gesichert ist.

etwa 1° bestand, galt die bei g ausgeführte Eichung auch ohne weiteres für e_1.

Auf diese Weise war es möglich, die Platintemperaturskala auf das Element $d_1 d_3$ (Abb. 1) von 100 zu 100° mit einem Temperaturfehler von 0,1–0,2° zu übertragen und den Temperaturanstieg Δt des Kalorimeters auf etwa 0,2 Proz. zu messen. Eine Neueichung des Thermoelementes nach längerem Gebrauch des Kalorimeters ergab nur geringfügige Änderungen der Thermokraft.

d) Bei der Messung der Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zwischen Kalorimeter und Umgebung wurden die zusätzlichen Thermokräfte in den Thermoelementzuleitungen mit Hilfe einer besonderen Kurzschlußvorrichtung gesondert beobachtet und in Abzug gebracht. Dieser Kurzschluß konnte dadurch bewirkt werden, daß ein rechteckiges 3 mm starkes Silberstück l (Abb. 1; weitere Einzelheiten dieser Vorrichtung sind in Abb. 1 und 2 nicht gezeichnet) in geeigneter Weise mit den beiden Silberzuleitungen d_1 und d_2 in Berührung gebracht wurde. Das Silberstück, aus demselben Material hergestellt wie die Zuleitungen, war zu diesem Zweck an einem dünnen Platindraht befestigt, der durch entsprechende Bohrungen der Marquardtscheibchen nach oben führte und an einem Eisenstift endigte. Dieser konnte durch einen außerhalb der Apparatur angebrachten kleinen Elektromagneten bewegt werden. Obwohl auf diese Weise die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ unabhängig von leicht veränderlichen sekundären Thermokräften außerhalb des eigentlichen Kalorimeters war, konnte noch nicht ohne weiteres angenommen werden, daß auch im Innern des Kalorimeters (unterhalb der Kurzschlußvorrichtung) keine zusätzlichen Thermokräfte vorhanden waren, was dadurch bemerkbar sein mußte, daß bei $\Delta\vartheta = 0$ nicht auch der Wärmeverlust vollständig Null war.

e) Der Wärmeverlust des Kalorimeters während einer Messung wurde durch die Korrektion a in Gleichung (1) berücksichtigt. Da ein Wärmeausgleich durch Konvektion wegen des geringen Abstandes zwischen Kalorimeter und umgebender Silberhülle von 3,5 mm und wegen der starken Verdünnung des Zwischenmediums (30 mm Hg Argon) nicht zu befürchten war, konnte das Newtonsche Abkühlungsgesetz als streng gültig angesehen werden, so daß zu setzen war:

$$a = K_1 \cdot \Delta\vartheta + K_2. \qquad (2)$$

Durch das Zusatzglied K_2 wurde etwa vorhandenen sekundären Thermokräften im Innern des Kalorimeters (s. oben) Rechnung getragen, sowie dem Umstand, daß infolge kleiner Temperaturverschiedenheiten auf der Oberfläche der beiden Silberkörper k_1 und k_2 (Abb. 1) die beobachtete Temperaturdifferenz nicht genau mit der für den Wärmeverlust maßgebenden übereinzustimmen brauchte. Die Bestimmung von K_1 und K_2 wurde mit dem leeren Kalorimeter durchgeführt, dessen Wärmekapazität W zu berechnen war nach der Formel:

$$W = \frac{(0{,}2390 \cdot E \cdot I - K_1 \cdot \Delta\vartheta - K_2) \cdot \Delta z}{\Delta t}. \qquad (3)$$

Aus Beobachtungen mit drei verschiedenen Temperaturgängen $\Delta t/\Delta z$ (von 0, 1,5 und 3 Grad/min)[1]) und Temperaturdifferenzen $\Delta\vartheta$ (von 5°, 0° und 0°) konnten W, K_1 und K_2 ermittelt werden. Da alle drei Größen von der Temperatur abhängig sind, wurden sie an verschiedenen Punkten des in Frage kommenden Temperaturgebietes bestimmt und in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch aufgetragen. K_1 konnte stets mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, da die Korrektion $K_1 \cdot \Delta\vartheta$ im Höchstfalle nur 1 Proz. der elektrisch zugeführten Wärmeleistung $0{,}2390 \cdot E \cdot I$ ausmachte. Ähnlich lagen die Verhältnisse bei der Korrektion K_2, wobei noch zu bemerken ist, daß diese Korrektion bei der Bestimmung von wahren spezifischen Wärmen aus Gleichung (1) herausfällt, wenn mit demselben Temperaturgang $\Delta t/\Delta z$ gearbeitet wird, wie bei der Messung der Wärmekapazität des leeren Kalorimeters.

Die Wärmekapazität W des leeren Kalorimeters lag in dem untersuchten Temperaturgebiet zwischen 3,3 und 3,9 cal/Grad, die des Versuchskörpers konnte 2- bis 3mal so groß gewählt werden.

f) Zur genauen Berechnung der Bezugstemperatur t, für die ein mit dem Kalorimeter bestimmter Wert der wahren spez. Wärme gilt, sowie der Korrektion b in Gleichung (1) ist die Kenntnis der Differenz $\Delta\tau$ zwischen der mittleren Temperatur der Lötstellen des Thermoelementes $d_1 d_3$ (Abb. 1) und der mittleren Temperatur des Versuchskörpers erforderlich. Für den Fall, daß das Kalorimeter und der Versuchskörper denselben Temperaturgang dt/dz besitzen, kann

$$\Delta\tau = \frac{dt}{dz} \cdot C \qquad (4)$$

gesetzt werden, wobei C bei demselben Versuchskörper nur noch von der Temperatur abhängig ist. Die Bezugstemperatur t wird gefunden zu $t = \frac{t_1 + t_2}{2} - \Delta\tau$ (t_1 = Anfangs-, t_2 = Endtemperatur eines Versuches).

[1]) Kontrollversuche bei anderen Temperaturgängen lieferten dieselben Ergebnisse und bestätigten damit die Formeln (2) und (3).

Da eine direkte Messung von $\Delta\tau$ mit Thermoelementen nur sehr schwer durchführbar ist, wurde folgendes indirekte Verfahren angewendet.

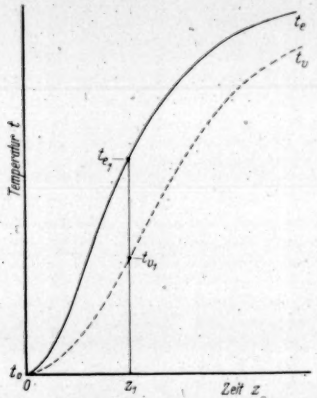

Abb. 4.

Das Kalorimeter und seine Umgebung (elektrischer Ofen) befinde sich zunächst auf der konstanten Temperatur t_0 (Abb. 4) und es werde ihm von der Zeit Null ab dauernd die elektrische Leistung $E \cdot I$ zugeführt, so daß seine (an dem Thermoelement $d_1 d_3$ abgelesene) Temperatur t_e nach Art der in Abb. 5 dargestellten Kurve ansteigt. Da sich hierbei die Umgebungstemperatur nur wenig ändert, muß diese Kurve nach anfangs raschem Anstieg wegen der Zunahme des Wärmeverlustes einen Wendepunkt besitzen und schließlich einem Grenzwert zustreben. Die mittlere Temperatur des Versuchskörpers t_v im Inneren des Kalorimeters wird dabei hinter der Temperatur t_e zurückbleiben, wie es die gestrichelte Kurve zeigt. Es werde nun die dem Kalorimeter von der Zeit 0 bis z_1 elektrisch zugeführte Wärmemenge $0{,}239 \cdot E \cdot I \cdot z_1$ gemessen sowie der mittlere Wärmeverlust $\bar{a} \cdot z_1$ (vgl. *I 2 e*) und der Temperaturanstieg $(t_{e_1} - t_0)$ in diesem Zeitraum. Dann muß sein:

$$0{,}2390 \cdot E \cdot I \cdot z_1 - \bar{a} z_1 = Q_1$$
$$= W(t_{e_1} - t_0) + gc(t_{e_1} - t_0).$$

Die Wärmekapazität W des leeren Kalorimeters und die spezifische Wärme c des Versuchskörpers können durch einen besonderen Versuch bei linearem Temperaturanstieg genügend genau bestimmt werden (g = Masse des Versuchskörpers)[1]. Aus der obigen Gleichung folgt:

$$t_{e_1} - t_{v_1} = \frac{1}{g \cdot c}\left[(t_{e_1} - t_0) \cdot (gc + W) - Q_1\right]. \quad (5)$$

Die Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (4), daß die beiden Kurven t_e und t_v dieselbe Tangente besitzen, ist nur bei einer einzigen Temperatur t_e erfüllt, nämlich dort, wo die Differenz $(t_e - t_v)$ ein Maximum besitzt. Durch Beobachtungen an dieser Stelle kann somit C (Gleichung 4) ermittelt werden:

$$C = \left[\frac{dz}{dt_e}(t_e - t_v)\right]_{(t_e - t_v) = \text{Max.}} \quad (6)$$

Da die Lage des Maximums im voraus nicht feststellbar ist, werden mehrere Messungen (etwa 5) bei verschiedenen Temperaturen t_e ausgeführt und der Maximalwert von $(t_e - t_v)$ in Rechnung gesetzt. Auf diese Weise kann die Größe C mit einer ausreichenden Genauigkeit von etwa 10 Proz. bestimmt werden. Der Wert von C lag bei den meisten Versuchskörpern und bei Zimmertemperatur zwischen 1 und 2 Minuten, d. h. bei einem Temperaturanstieg des Kalorimeters von 1 Grad/Min. blieb die Temperatur des Versuchskörpers hinter der des Kalorimeters (Meßstelle des Elementes $d_1 d_3$) um 1—2° zurück. In ähnlicher Weise konnte festgestellt werden, daß die mittlere Temperatur des leeren Kalorimeters unter denselben Bedingungen um 0,2° höher war als die mittlere Temperatur der Meßstellen des Thermoelementes $d_1 d_3$ (Abb. 1).

Das obige Verfahren ist bei verschiedenen Temperaturen durchführbar, so daß auch die Abhängigkeit der Größe C von der Temperatur festgestellt werden kann. Es hat sich aber gezeigt, daß eine Messung bei Zimmertemperatur (C_{20}) im allgemeinen genügt und daß der Wert von C bei einer höheren Temperatur t berechnet werden kann nach der Formel:

$$C_t = C_{20} \frac{(K_1)_{20}\, c_t}{(K_1)_t\, c_{20}}. \quad (7)$$

Es ist dabei angenommen, daß für die Wärmeübertragung zwischen Kalorimeter und Versuchskörper angenähert dieselben Faktoren maßgebend sind, wie für den Wärmeverlust zwischen Kalorimeter und Umgebung, der durch die Korrektion K_1 (*I 2 e*) erfaßt wird. c_{20} und c_t sind die spezifischen Wärmen des Versuchskörpers bei den betreffenden Temperaturen. Bei den spätern Versuchen ist $C_{20} \sim 3 \cdot C_{600}$.

Die maximale Temperaturdifferenz innerhalb des Versuchskörpers (zwischen Achse und Oberfläche) bei einem Temperaturgang von 1 Grad/Min. kann berechnet werden und ist für Metalle $< 0{,}1°$, für Quarzkristall $< 0{,}2°$ und für Quarzglas $< 0{,}9°$.

[1] Die Annahme, daß t_{e_1} gleich der mittleren Temperatur des leeren Kalorimeters ist, ist in Wirklichkeit nicht ganz genau erfüllt, so daß noch eine geringfügige zusätzliche Korrektur erforderlich wird, die sich in ähnlicher Weise berechnen läßt, hier aber nicht weiter besprochen werden soll.

g) Es ist noch die Frage zu untersuchen, inwieweit durch eine Änderung von $\Delta\tau$ (vgl. *I 2 f*) während eines Versuches Fehler möglich sind. Die ganze Methode beruhte bisher auf der Annahme, daß während eines Versuches alle Teile des Kalorimeters und des Versuchskörpers in der selben Zeit genau den gleichen Temperaturanstieg erfahren, daß also die Temperaturdifferenz zwischen Meßstelle und Versuchskörper $\Delta\tau$ konstant ist. Nun ist aber schon aus dem vorigen Abschnitt (wegen der Temperaturabhängigkeit C) ersichtlich, daß diese Voraussetzung nicht ganz zutreffen kann, und es ist deshalb notwendig, den dadurch bedingten Fehler rechnerisch zu erfassen. Dies ist durch die Korrektion b in Gleichung (1) geschehen, deren Berechnung hier beschrieben werden soll.

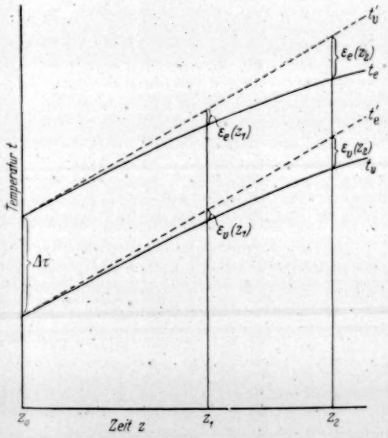

Abb. 5.

In Abb. 5 mögen die beiden gestrichelten Geraden t_e' und t_v' dem Idealfalle eines gleich großen linearen Temperaturanstieges von Meßstelle und Versuchskörper entsprechen. Der wirkliche Temperaturverlauf, dargestellt durch die Kurven t_e (Meßstelle) und t_v (Versuchskörper) unterscheide sich von dem idealisierten um die Beträge $\varepsilon_e(z)$ und $\varepsilon_v(z)$ und es sei zur Zeit z_0 $\varepsilon_e(z_0) = \varepsilon_v(z_0) = 0$, $t_e - t_v = \Delta\tau$ und $dt_e/dz = dt_v/dz$ (Anfangsbedingungen).

Aus der Konstanz der während eines Versuches zugeführten elektrischen Leistung $E \cdot I$ (vgl. *I 2 b*) und des an sich schon sehr geringfügigen Wärmeverlustes a (Gleichung 2) folgt:

$$\frac{dt_v}{dz}(W_{t_v} + g \cdot c_{t_v}) = 0{,}239 \cdot E \cdot I - a = \text{Konst}_1. \quad (8)$$

Nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz folgt entsprechend Gleichung (4) und (7):

$$t_e - t_v = \frac{dt_v}{dz} \cdot \frac{g \cdot c_{t_v}}{(K_1)_{t_v}} \cdot \text{Konst}_2. \quad (9)$$

Die Größen W_{t_v}, c_{t_v} und $(K_1)_{t_v}$ können in erster Annäherung als lineare Funktionen einer mittleren Temperatur $t = (t_e + t_v)/2$ oder der Zeit z ausgedrückt werden. Es bedeuten: $(K_1)_t$ Wärmeverlustkorrektion (s. Gleichung 2), W_t Wärmekapazität des leeren Kalorimeters, c_t wahre spezifische Wärme und g Masse des Versuchskörpers. $(K_1)'$, W' und c' seien die Temperaturkoeffizienten der betreffenden Größen ($d(K_1)_t/dt = (K_1)'$, $dW_t/dt = W'$; $dc_t/dt = c'$). Für den Idealfall $[W' = c' = (K_1)' = 0]$ ergeben sich zwei ähnliche Differentialgleichungen, die zunächst von Gleichung (8) und (9) subtrahiert werden. Eine Integration liefert dann mit genügender Annäherung die Fehlerdifferenz $\varepsilon_e(z) - \varepsilon_v(z)$.

Praktisch wird man von der Anfangsbedingung $(dt_e/dz)_{z=z_0} = (dt_v/dz)_{z=z_0}$ unabhängig, da sich das Kalorimeter schon einige Minuten vor der eigentlichen Messung bei konstanter Energiezufuhr selbst überlassen war und deshalb der Beginn eines Versuches in genügend großem Abstand von z_0 angenommen werden kann. Wird unter dieser Voraussetzung der Beginn einer Messung nach z_1 und das Ende nach z_2 gelegt, so vereinfacht sich die weitere Rechnung wesentlich (eine e-Funktion verschwindet) und man gelangt schließlich über die Fehlerdifferenz $[\varepsilon_e(z_2) - \varepsilon_e(z_1)] - [\varepsilon_v(z_2) - \varepsilon_v(z_1)]$ zu der in Gleichung (1) eingeführten Korrektion

$$b = \left[\frac{(K_1)'}{(K_1)_t} + \frac{W_t}{W_t + g c_t} \cdot \left(\frac{W'}{W_t} - \frac{c'}{c_t}\right)\right] \cdot \Delta\tau, \quad (10)$$

wobei $\Delta\tau$ nach Gleichung (4) und (7) zu bestimmen ist.

II. Meßergebnisse.

In dem folgenden Abschnitt werden die wahren spezifischen Wärmen c_p einiger Stoffe bei einem Druck von 30 mm *Hg* (Argon) mitgeteilt, die nach dem neuen Verfahren bestimmt worden sind. Sämtliche Korrektionen sind bei den Einzelwerten bereits berücksichtigt. Die absolute Meßgenauigkeit der einzelnen c_p-Werte beträgt in dem gesamten untersuchten Temperaturgebiet etwa $\pm$ 0,5 Proz., die relative etwa $\pm$ 0,3 Proz. Nur in den Temperaturbereichen mit sehr steilem Anstieg bzw. Abfall der spezifischen Wärme ist sie wegen der Unsicherheit der Bezugstemperatur (von etwa $\pm 0{,}5°$) etwas geringer. Alle Substanzen sind bei steigender Temperatur untersucht worden, wobei für jede Substanz 2—3 Meßreihen an verschiedenen Tagen und mit verschieden raschem Temperaturanstieg

aufgenommen wurden. Verzögerungserscheinungen in dem Umwandlungsgebiet verschiedener Stoffe hätten sich demnach an einer verstärkten Streuung der betreffenden Einzelwerte bemerkbar machen müssen, was aber nirgends beobachtet wurde.

1. Silber.

Untersucht wurde dasselbe Silber, das seinerzeit bei der internationalen Vergleichung der Temperaturskalen[1]) unter der Bezeichnung „inquartation"-Silber als Normalmetall verwendet und der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vom National Bureau of Standards in Washington in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt worden war. Das Silber enthielt als Verunreinigungen nur 0,005 Proz. Blei, 0,002 Proz. Kupfer und 0,001 Proz. Eisen. Aus ihm wurde im Vakuum ein passender massiver Zylinder (43 mm Höhe, 19 mm Durchmesser) geschmolzen, der 8 Stunden bei etwa 900° gealtert und langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde.

In Zahlentafel I sind die beobachteten c_p-Werte zusammengestellt, wobei z. T. Mittelwerte angegeben sind, wenn für ein kleineres Temperaturgebiet mehr als eine Messung vorlag.

Zahlentafel I.

Wahre spezifische Wärme c_p von Silber.

t° C	c_p cal/° g	Anzahl der Beobachtungen
51,6	0,0563	2
88,2	0,0567	1
98,7	0,0569	1
152,0	0,0573	2
194,8	0,0578	2
249,0	0,0583	1
299,1	0,0589	2
353,7	0,0596	2
399,5	0,0600	3
449,3	0,0607	3
501,1	0,0613	3
549,5	0,0621	3
569,9	0,0625	1
599,8	0,0627	2
623,3	0,0631	3
652,2	0,0635	3

Der Temperaturverlauf von c_p kann durch eine nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Interpolationsformel ausgedrückt werden, die lautet:

$$c_p = 5{,}591 \cdot 10^{-2} + 8{,}47 \cdot 10^{-6} \cdot t + 4{,}90 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 \quad (11)$$

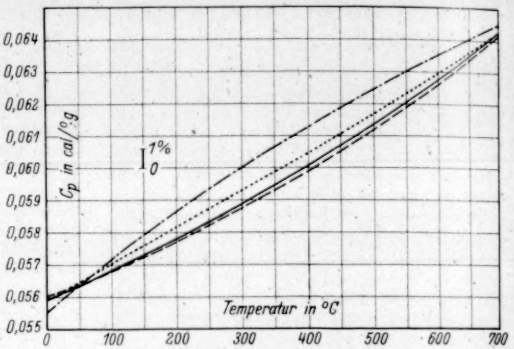

Abb. 6. Wahre spezifische Wärme des Silbers nach verschiedenen Beobachtern.

——— Magnus und Hodler.
—·—·— Jaeger, Rosenbohm und Bottema (stabilisiert).
····· Jaeger, Rosenbohm u. Bottema (kalt bearbeitet).
——— Moser (Formel 11).

oder für die Atomwärme C_p (Atomgewicht = 107,88)

$$C_p = 6{,}032 + 9{,}14 \cdot 10^{-4} \cdot t + 5{,}29 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 \quad (12)$$

Die Atomwärme bei konstantem Volumen C_v wird mit Hilfe der von Eucken auf Grund von neueren Daten für die Kompressibilität des Silbers berechneten Umrechnungsfaktoren[2]) gefunden zu:

$$C_v = 5{,}816 + 0{,}82 \cdot 10^{-4} \cdot t + 3{,}00 \cdot 10^{-7} \cdot t^2. \quad (13)$$

Diese Formel liefert bei 700° für C_v den Wert 6,02, während der nach der Debyeschen Formel mit $\Theta = 215°$ und $R = 1{,}986$ cal/° (Θ = charakterische Temperatur, R = Gaskonstante) berechnete theoretische Wert 5,94 beträgt.

In Abb. 6 sind die nach Formel (11) berechneten spezifischen Wärmen c_p mit den Ergebnissen anderer Beobachter zusammengestellt, wobei nur die beiden neueren Untersuchungen von Magnus und Hodler[3]) und von Jaeger, Rosenbohm und Bottema[4]) berücksichtigt wurden. Diese Beobachter haben die wahre

1) W. F. Roeser, F. H. Schofield und H. A. Moser, Ann. d. Phys. **17**, 245, 1933.

2) Wien-Harms, Handbuch der Exper.-Phys., Bd. VIII, 1. Teil, S. 211, 1929. Eucken fand für den Ausdruck $100\,(\frac{C_p}{C_v} - 1)$ bei 20°, 500° und 900° die Werte 4,0 bzw. 11,6 und 19,0.

3) A. Magnus und A. Hodler, Ann. d. Phys. **80**, 808, 1926.

4) F. M. Jaeger, E. Rosenbohm und I. A. Bottema, Proc. Amsterdam **35**, 763, 1932.

spezifische Wärme aus den nach dem Mischungsverfahren gewonnenen mittleren spezifischen Wärmen abgeleitet, was bei Silber ohne größere Beeinträchtigung der Genauigkeit möglich ist, da der Temperaturverlauf der wahren spezifischen Wärme formelmäßig gut erfaßt werden kann.

Die Abweichungen zwischen der nach Formel (11) berechneten Kurve und derjenigen von Magnus und Hodler liegen überall weit innerhalb der Meßgenauigkeit der einzelnen Beobachtungen, wobei jedoch bemerkt werden muß, daß die von Magnus und Hodler mitgeteilte Interpolationsformel, die der Kurve zugrunde liegt, aus Beobachtungen gewonnen worden ist, die zwischen 500 und 900° ausgeführt wurden.

Von den beiden Kurven nach Jaeger, Rosenbohm und Bottema stimmt nur die für das kalt bearbeitete Metall mitgeteilte gut mit meinen Beobachtungen überein, während diejenige für „stabilisiertes" (geschmolzenes und langsam abgekühltes) Silber zum Teil bis zu 2 Proz. höher liegt. Dies ist um so verwunderlicher, als das in meiner Arbeit verwendete Silber eine ähnliche thermische Vorbehandlung erfahren hatte, wie das der obengenannten Autoren. Ein Grund für diese Abweichung konnte nicht gefunden werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß bei dem Mischungsverfahren wegen der raschen Abkühlung des Versuchskörpers beim Einwerfen in das Kalorimeter wieder zusätzliche Spannungen in diesem auftreten können. Wenn auch die große Wärmefähigkeit des Silbers dem Auftreten solcher Spannungen bei diesem Metall entgegensteht, so scheinen doch aus demselben Grunde bei anderen Stoffen Differenzen zwischen dem Mischungsverfahren und der hier angewendeten Meßmethode nicht ausgeschlossen.

2. Nickel.

Als Versuchskörper diente ein Zylinder aus Mond-Nickel, der von der Heraeus-Vakuumschmelze A.-G. in Hanau/Main in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden war. Er enthielt 0,1 Proz. *Fe*; 0,07 Proz. *Mg*; 0,003 Proz. *S*; 0,003 Proz. *Si* und Spuren von Mangan. Vor Beginn dieser Untersuchungen wurde der Zylinder drei Stunden bei 680° gealtert und langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Zahlentafel II enthält die beobachteten c_p-Werte, während der Temperaturverlauf der wahren spezifischen Wärme in Abb. 7 graphisch dargestellt ist.

Zahlentafel II.

Wahre spezifische Wärme c_p von Nickel

t° C	c_p cal/° g	Anzahl der Beobachtungen
52,0	0,1084	2
78,0	0,1101	3
93,8	0,1108	3
106,7	0,1118	1
116,5	0,1131	2
133,3	0,1146	2
151,9	0,1166	1
174,0	0,1196	2
185,0	0,1211	1
194,4	0,1219	2
207,0	0,1237	2
212,9	0,1237	2
221,5	0,1250	2
233,3	0,1267	2
244,5	0,1278	2
254,4	0,1295	2
266,6	0,1310	3
282,2	0,1331	2
293,2	0,1345	3
305,1	0,1365	2
319,8	0,1389	1
325,4	0,1409	3
337,9	0,1440	1
345,3	0,1460	2
351,3	0,1487	2
362,8	0,1341	2
374,0	0,1290	2
383,3	0,1261	1
402,4	0,1250	3
422,2	0,1252	1
449,6	0,1243	1
494,2	0,1249	1
524,8	0,1249	1
561,9	0,1251	2
596,1	0,1256	2
649,6	0,1266	2

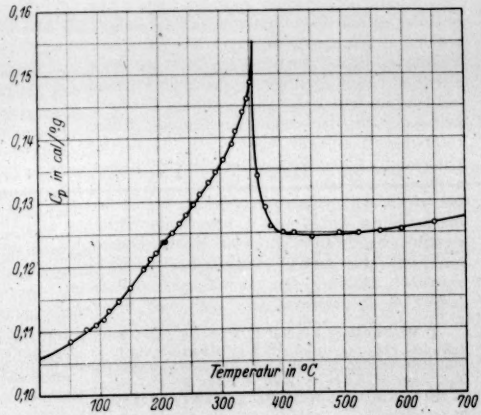

Abb. 7. Wahre spezifische Wärme von Nickel.

Die c_p-Kurve zeigt den für die magnetische Umwandlung charakteristischen Verlauf mit einem Maximum bei $354 \pm 1°$ und einem steilen aber nicht unstetigen Abfall nach höheren Temperaturen. Von etwa 395° ab verläuft die Kurve ziemlich horizontal bei $c_p = 0{,}125$.

Die wahre spezifische Wärme des Nickels in dem Gebiete der magnetischen Umwandlung ist bereits verschiedentlich nach einer Methode der primären Energiezufuhr gemessen worden[1]). Bei einem Vergleich der obigen c_p-Werte mit den Ergebnissen dieser Methoden zeigt sich im allgemeinen unterhalb des Curie-Punktes gute Übereinstimmung innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit von etwa 2 Proz. Oberhalb des Curie-Punktes sind die Abweichungen zwischen den verschiedenen Beobachtern beträchtlich. Die c_p-Werte liegen bei 400° zwischen 0,125 und 0,134 cal/Grad · g, weichen also um maximal 7 Proz. voneinander ab, was sicher außerhalb der Meßgenauigkeit der betreffenden Methoden liegt. Ein Zusammenhang dieser Abweichungen mit der Art der Verunreinigung der betreffenden Nickelproben konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es scheint vielmehr, als ob hier geringe physikalische Materialverschiedenheiten große Änderungen in der spezifischen Wärme hervorrufen. Die Beobachtungen von Lapp[1]) an Mond-Nickel daß die spezifische Wärme oberhalb des Curie-Punktes in einem Temperaturintervall von nur 7° zu normalen Werten abfällt, kann durch die oben mitgeteilten Beobachtungen nicht bestätigt werden. Es zeigt sich vielmehr in Übereinstimmung mit den übrigen Beobachtern, daß dieser Abfall in einem größeren Temperaturgebiet von etwa 40° allmählich erfolgt.

Von einer Berechnung des magnetischen Anteils der spezifischen Wärme wurde abgesehen, weil der nichtmagnetische Anteil der spezifischen Wärme auf Grund der bisher vorliegenden theoretischen Grundlagen nur annähernd berechnet werden kann und deshalb keine größere Genauigkeit gegenüber den bereits durchgeführten Berechnungen[2]) erreicht worden wäre. Dasselbe gilt auch für die „Umwandlungswärme", die auf graphischem Wege als Flächenintegral zwischen der wirklichen c_p-Kurve und der für den nichtmagnetischen Anteil von c_p berechneten theoretischen Kurve zu erhalten ist. Hierbei könnte außerdem eine gewisse Unsicherheit dadurch entstehen, daß die c_p-Kurve am Maximum extrapoliert ist, da zwischen 351,3° und 362,8° keine genauen Messungen mehr durchführbar waren. Um diese Unsicherheit zu beseitigen, wurde mit demselben Kalorimeter durch unmittelbares Aneinanderschließen mehrerer Messungen, die zusammen den Bereich von 325—400° umfaßten, die Enthalpie W (Wärmeinhalt) von Nickel für dieses Temperaturgebiet experimentell bestimmt. Es ergab sich:

$$W = \int_{325{,}0}^{400{,}0} c_p \, dt = 10{,}24 \pm 0{,}07 \text{ cal/g}.$$

Die Integration der in Abb. 7 graphisch dargestellten c_p-Werte ergibt für dasselbe Temperaturintervall $W = 10{,}14$. Beide Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Bestimmung und der graphischen Berechnung miteinander überein, woraus geschlossen werden kann, daß am Maximum der c_p-Kurve keine Wärmemengen auftreten, die etwa durch die graphische Darstellung in Abb. 7 nicht annähernd erfaßt würden (vgl. demgegenüber die Enthalpie von Quarzkristall).

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet A. Schulze[1]) über gewisse Unstetigkeiten in der Kurve des Temperaturkoeffizienten der thermischen Ausdehnung und des elektrischen Widerstandes, die bei verschiedenen Nickelsorten etwa 100—160° unterhalb des Curie-Punktes beobachtet wurden. Auch in dem Temperaturverlauf der wahren spezifischen Wärme c_p (Abb. 7) zeigt sich eine Andeutung dieser Art in Form eines Buckels bei etwa 210°. Bei der Umrechnung von c_p auf c_v gemäß der thermodynamischen Beziehung (15) würde diese Anomalie annähernd verschwinden.

3. β-Messing.

Verwendet wurde ein β-Messingzylinder von 19 mm Durchmesser und 43 mm Höhe (Gewicht 101,96 g). Er war aus Elektrolyt-Kupfer und Elektrolyt-Zink hergestellt und von Herrn Ober-Ing. Wunder (AEG.) in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt. Die von der AEG. ausgeführte Analyse ergab folgende Zusammensetzung: 51,80 Proz. *Cu*; 48,17 Proz. *Zn*; 0,03 Proz. *Pb* Spur Eisen. Vor der Messung wurde der Zylinder 5 Stunden bei etwa 650° getempert und langsam abgekühlt.

Abb. 8 zeigt den Verlauf der wahren spezifischen Wärme von β-Messing in Abhängigkeit von der Temperatur (dazu Zahlentafel III). Die gestrichelte Gerade stellt die nach der Mischungsregel aus den spezifischen Wärmen der beiden reinen Substanzen *Cu* und *Zn* berechnete wahre

1) W. Sucksmith und H. Potter, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 157, 1926; H. Klinkhardt, Ann. d. Phys. **84**, 167, 1927; E. Lapp, Annales de Phys. **12**, 442, 1929; E. Ahrens, Ann. d. Phys. **21**, 169, 1934; K. E. Grew, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 509, 1934.

2) Siehe unter anderem E. Lapp, a. a. O.

1) A. Schulze, Physik. Zeitschr. 37, 41, 1936.

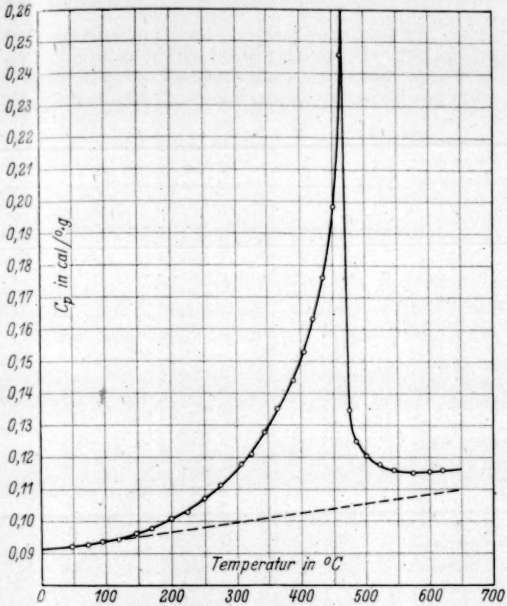

Abb. 8. Wahre spezifische Wärme von β-Messing.

spezifische Wärme c_M dar unter der Annahme, daß die spezifische Wärme von *Zn* über den Schmelzpunkt (419°) hinaus geradlinig extrapoliert werden darf ($c_M = 0{,}091 + 0{,}0029 \cdot 10^{-2} t$). Für die spezifischen Wärmen von *Cu* und *Zn* sind dabei die von Ruer und Kremers[1]) beobachteten Werte zugrunde gelegt worden.

Bekanntlich geht die Umwandlung des β-Messings – und ebenso auch die magnetischen Umwandlungen – ohne Änderung der Gitterstruktur vor sich. Sie beruht, wie man heute annimmt, auf einem allmählichen Übergang der geordneten Verteilung der Atome im Gitter in die ungeordnete[2]). Aus meinen Beobachtungen wäre zu schließen, daß die „Umwandlung" bereits bei etwa 130° beginnt, denn bei dieser Temperatur zeigt sich die erste Abweichung von der nach der Mischungsregel berechneten Geraden. Die wahre spezifische Wärme des β-Messings steigt von hier ab beschleunigt an, erreicht bei 464 ± 1° ein Maximum, um dann rasch aber nicht unstetig zu normalen Werten abzufallen.

Die Enthalpie W von β-Messing wurde zwischen 425 und 500° in ähnlicher Weise experimentell bestimmt, wie beim Nickel (vgl. II, 2). Es ergab sich,

$$W = \int_{425{,}0}^{500{,}0} c_p \, dt = 12{,}39 \pm 0{,}08 \text{ cal/g}$$

in genügender Übereinstimmung mit dem durch Integration der c_p-Kurve gefundenen Wert von 12,52 cal/g (vgl. demgegenüber die Enthalpie von Quarzkristall). Bei dieser Gelegenheit konnte auch festgestellt werden, daß das β-Messing zwischen 460 und 475° nur eine und nicht etwa zwei Umwandlungen (Maxima in der c_p-Kurve) erleidet, was bisweilen zweifelhaft war[2]).

Über die mittlere spezifische Wärme von β-Messing liegen Beobachtungen von Ruer und Kremers[1]) vor, die nach dem Mischungsverfahren gewonnen worden sind.

1) R. Ruer und K. Kremers, Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. **184**, 208, 1929.

2) Eine Zusammenstellung der verschiedenen theoretischen Anschauungen über das Wesen der β-Messingumwandlung sowie des bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials findet sich bei H. von Steinwehr und A. Schulze, Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934.

Zahlentafel III.
Wahre spezifische Wärme c_p von β-Messing.

t° C	c_p cal/° g	Anzahl der Beobachtungen
47,2	0,0920	2
72,9	0,0926	2
96,1	0,0934	2
121,7	0,0944	1
146,6	0,0960	1
170,9	0,0976	1
200,3	0,1006	1
224,6	0,1028	1
250,5	0,1070	2
274,0	0,1111	1
306,8	0,1176	1
323,9	0,1221	1
344,6	0,1278	1
367,5	0,1351	1
389,1	0,1441	1
405,4	0,1528	1
421,1	0,1632	1
436,3	0,1762	1
451,5	0,1984	1
462,8	0,2457	1
476,1	0,1344	1
484,4	0,1248	1
501,2	0,1200	3
523,1	0,1177	1
545,5	0,1159	1
575,2	0,1150	1
600,1	0,1154	1
618,9	0,1160	1

Da diese Autoren zufällig ein β-Messing derselben Zusammensetzung (51,8 Proz. *Cu*) benutzt haben, ist ein Vergleich mit meinen Messungen ohne weiteres möglich. Dabei zeigt sich Übereinstimmung mit den wahren spezifischen Wärmen bis auf wenige Hundertteile. Dies ist ein ausgezeichnetes Ergebnis, wenn man bedenkt, daß die Genauigkeit durch die Umrechnung der mittleren auf die wahren spezifischen Wärmen besonders in der Nähe des Maximums von c_p eine starke Einbuße erleiden muß.

Für die Enthalpie von β-Messing zwischen 20° und 650° wird durch Integration meiner c_p-Kurve der Wert 74,2 cal/g gefunden, während Ruer und Kremers 74,5 cal/g direkt beobachtet haben. Zieht man von diesem Wert die nach der Mischungsregel (gestrichelte Kurve in Abb. 8) für denselben Temperaturbereich errechnete Enthalpie von 63,5 cal/g ab, so erhält man für die gesamte Wärmetönung der „Umwandlung" in diesem Temperaturgebiet einen Betrag von rund 11 cal/g. Gibt man der gestrichelten Geraden von 130° ab eine stärkere Neigung, so daß sie die beobachtete Kurve bei 650° trifft, so wird für dieselbe Wärmetönung ein Wert von 9 cal/g berechnet.

H. v. Steinwehr und A. Schulze[1]) fanden auf Grund von Abkühlungsversuchen bei β-Messing eine Umwandlungswärme von 3,0 cal/g, also nur etwa den dritten Teil der von mir berechneten Wärmetönung. Dieser große Unterschied wird verständlich, wenn man bedenkt, daß diese Beobachter nur die Wärmetönung gemessen haben, die in einem Temperaturgebiet von etwa 430–480° auftritt. Wie jedoch aus Abb. 8 hervorgeht, ist das Umwandlungsgebiet und dementsprechend auch die Wärmetönung der gesamten Umwandlung wesentlich größer.

In der bereits auf S. 746 erwähnten Arbeit berichtet A. Schulze auch über gewisse Unstetigkeiten in den physikalischen Eigenschaftskurven von β-Messing in der Nähe von 300°, wie sie in ähnlicher Weise von ihm an Nickel beobachtet wurden. Hierzu sei bemerkt, daß der von mir beobachtete Kurvenverlauf der wahren spezifischen Wärme des β-Messings keine Anhaltspunkte für eine derartige Unstetigkeit liefert.

4. Quarzkristall und Quarzglas.

Die beiden Materialien waren in Form von geeigneten Zylindern (19,1 mm Durchmesser und 43 mm Höhe) von der Firma Halle Nachf. in Berlin-Steglitz bezogen worden. Der Quarzkristall stammte aus Brasilien und zeigte bei Durchsicht keinerlei Trübung. Das Quarzglas war von der Firma Heraeus aus reinstem Quarzkristall geschmolzen und langsam gekühlt.

Die beobachteten c_p-Werte sind in Zahlentafel IV und V zusammengestellt. In der graphischen Darstellung in Abb. 9 zeigt die Kurve für

Zahlentafel IV.

Wahre spezifische Wärme c_p von Quarzkristall.

t° C	c_p cal/° g	Anzahl der Beobachtungen
43,5	0,1872	1
60,9	0,1925	2
75,7	0,1960	1
94,4	0,2011	2
108,1	0,2057	2
117,5	0,2092	2
130,2	0,2129	2
141,5	0,2145	1
155,8	0,2192	1
168,0	0,2222	1
183,2	0,2271	1
202,8	0,2314	1
233,5	0,2377	1
261,0	0,2443	1
292,3	0,2516	1
312,1	0,2541	1
337,2	0,2589	1
367,5	0,2634	1
397,0	0,2683	1
429,8	0,2723	1
459,1	0,2791	1
485,4	0,2851	2
504,3	0,2912	2
519,4	0,2949	2
535,6	0,3036	2
547,5	0,3100	3
554,1	0,3183	1
561,5	0,3271	1
567,5	0,3460	2
571,2	0,3010	1
582,9	(0,2783)	1
593,4	0,2689	3
610,3	0,2698	2
626,8	0,2703	2
647,9	0,2714	2
676,3	0,2721	1

Zahlentafel V.

Wahre spezifische Wärme c_p von Quarzglas (Einzelversuche).

t° C	c_p cal/° g
50,8	0,1830
83,4	0,1935
115,7	0,2028
147,8	0,2128
199,5	0,2262
255,5	0,2362
303,1	0,2441
351,1	0,2497
400,2	0,2556
474,7	0,2636
528,2	0,2676
578,7	0,2706
614,7	0,2727
662,7	0,2748

1) H. v. Steinwehr und A. Schulze, a. a. O.

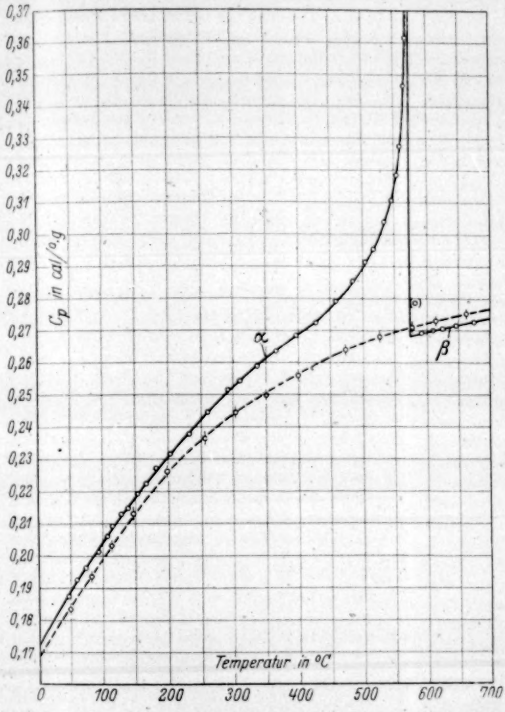

Abb. 9. Wahre spezifische Wärme von Quarzkristall (—) und Quarzglas (— — —).

Quarzglas in dem gesamten untersuchten Temperaturgebiet einen regelmäßigen Verlauf, während bei Quarzkristall der Übergang vom trigonalen (α-Quarz-) in das hexagonale (β-Quarz-) Gittersystem deutlich in Erscheinung tritt. Bereits von 200° an vergrößert sich der Abstand beider Kurven. Bei etwa 400° besitzt die c_p-Kurve von α-Quarz einen Wendepunkt, steigt von hier ab beschleunigt an und erreicht schließlich bei $574 \pm 1°$ ein Maximum. Die Wärmeaufnahme in der Nähe des Maximums ist so groß und der Abfall zu normalen Werten vollzieht sich so rasch, daß genauere Beobachtungen bei steigender Temperatur erst wieder von 590° an gemacht werden konnten, da ein genügend gleichmäßiger Temperaturgang, der bei der hier verwendeten Methode erforderlich ist, vorher nicht erreicht werden konnte. Aus diesem Grunde liegt auch der bei 582,9° beobachtete (eingeklammerte) Wert sicher noch etwas zu hoch.

Abkühlungsversuche, die mit derselben Apparatur ausgeführt wurden, haben gezeigt, daß der Anstieg zum Maximum bei fallender Temperatur in einem Temperaturbereich von weniger als 5° vor sich geht. Daher wurde auch der Abfall der wahren spezifischen Wärme bei der $\alpha \rightarrow \beta$-Umwandlung von Quarz unstetig gezeichnet, im Gegensatz zu den Umwandlungen bei Nickel und β-Messing, wo der Abfall auf Grund der Beobachtungen allmählich erfolgt.

Ein weiteres abweichendes Verhalten zeigt die $\alpha \rightarrow \beta$-Umwandlung von Quarz insofern, als hier die experimentell bestimmte Enthalpie W zwischen 550 und 600° nicht mit derjenigen übereinstimmt, die durch Integration der c_p-Kurve in Abb. 9 gewonnen wird. Die experimentelle Bestimmung von W, in gleicher Weise ausgeführt wie bei Nickel, ergab

$$W = \int_{550,0}^{600,0} c_p dt = 16{,}8_3 \pm 0{,}1 \text{ cal/g},$$

während das entsprechende Flächenintegral in Abb. 9 den Wert 15,0$_3$ cal/g liefert, wenn das oberhalb von $c_p = 0{,}37$ liegende Flächenstück nicht berücksichtigt wird. Der Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung zeigt an, daß in der in Abb. 9 nicht mehr gezeichneten Spitze der c_p-Kurve noch eine Wärmemenge von 1,8 cal/g enthalten ist. Ob diese einem weiteren Anstieg der spezifischen Wärme zuzuschreiben oder als Wärmetönung bei derselben Temperatur (latente Wärme) aufzufassen ist, kann auf Grund der Beobachtungen allein nicht entschieden werden. Im ersteren Falle müßte c_p den Wert 1,0 cal/g überschreiten.

Von den bisher vorliegenden Beobachtungen über die spezifische Wärme von Quarzkristall und Quarzglas können insbesondere die sehr genauen Messungen von W. P. White[1]) zu einem Vergleich herangezogen werden. White hat nach dem Mischungsverfahren die mittleren spezifischen Wärmen dieser beiden Substanzen zwischen 0° und 900° (Quarzglas) bzw. 1100° (Quarzkristall) bestimmt und daraus die wahren spezifischen Wärmen abgeleitet. Die Übereinstimmung

1) W. P. White, Amer. Journ. of Science **47**, 1, 1919. Dort sind auch frühere Beobachtungen an Quarz zusammengestellt (S. 20).

der so berechneten wahren spezifischen Wärmen mit meinen Beobachtungen ist, von zwei Ausnahmen[1]) abgesehen, im gesamten Temperaturgebiet von 50–700° besser als 1 Proz., so daß der Temperaturverlauf der wahren spezifischen Wärmen von Quarzkristall und Quarzglas jetzt auf Grund der Ergebnisse zweier grundsätzlich verschiedener Meßmethoden gesichert ist. Für die Enthalpie von Quarzkristall zwischen 550 und 600° ergibt sich aus den Beobachtungen von White ein Wert von 16,5 cal/g, während 16,8$_3$ cal/g hier gefunden wurde.

Weniger gut ist die Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Perrier und Roux[2]) an Quarzkristall, und das ist um so bemerkenswerter, als diese Autoren eine Meßmethode benutzt haben, die der hier angewendeten sehr ähnlich ist. Die c_p-Werte dieser Beobachter liegen zum Teil bis zu 12 Proz. höher und zeigen auch einen etwas anderen Temperaturverlauf. Die Ursache für diese großen Abweichungen muß auch mit Rücksicht auf die Beobachtungen von White in der kalorimetrischen Meßanordnung von Perrier und Roux gesucht werden, da so bedeutende Unterschiede nicht allein auf Verschiedenheiten des untersuchten Stoffes zurückgeführt werden können.

Die Differenz der wahren spezifischen Wärmen von Quarzkristall und Quarzglas kann unterhalb von 574° durch die Beziehung

$$\left.\begin{aligned} c_p\,(\text{Kristall}) - c_p\,(\text{Glas}) &= \Delta c_p \\ &= 2{,}60 \cdot 10^{-4} \frac{T}{\sqrt{T_u - T}} \end{aligned}\right| \qquad (14)$$

mit nur einer verfügbaren Konstanten in cal/g·° ausgedrückt werden. T_u bedeutet die Umwandlungstemperatur in °K ($T_u = 847$ °K; $T = t + 273$). In Zahlentafel VI sind die nach Gleichung (14) für verschiedene Temperaturen berechneten Δc_p-Werte mit den beobachteten zusammengestellt. Die Abweichungen beider liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung.

Es fragt sich nun, worauf der Anstieg der wahren spezifischen Wärme von α-Quarz unterhalb der eigentlichen Umwandlungstemperatur zurückzuführen ist. Eine allmähliche über ein größeres Temperaturgebiet sich erstreckende Gitteränderung kann nicht angenommen werden, denn Laue-Aufnahmen von Bragg[3]) und Gibbs[4]) sowie piezoelektrische Untersuchungen[5]) haben gezeigt, daß die Gitterumwandlung plötzlich oder wenigstens in einem sehr kleinen Temperaturbereich vor sich geht. Es liegt nahe, den anormalen Anstieg der wahren spezifischen Wärme c_p durch eine Ausdehnung des Gitters zu erklären. In diesem Falle wäre zu erwarten, daß sich die spezifische Wärme c_v des α-Quarzes von c_v bzw. c_p[1]) des Quarzglases nur wenig unterscheidet oder daß Δc_p (Gleichung 14) mit der Differenz $c_p - c_v$ von α-Quarz annähernd übereinstimmt, die nach der thermodynamischen Beziehung

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 \cdot T}{\varkappa \cdot d_0} \cdot F \qquad (15)$$

aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten α, der kubischen Kompressibilität $\varkappa$ und der Dichte d_0 bei 0° berechnet werden kann. α und $\varkappa$ sind dabei auf das spezifische Volumen v_0 bei 0° zu beziehen ($F = 2{,}39 \cdot 10^{-8}$ cal/Erg). Eine derartige Berechnung ist bereits von W. P. White[2]) durchgeführt worden mit dem unwahrscheinlichen Ergebnis, daß die nach Gleichung (15) berechnete Differenz $c_p - c_v$ bei 550° etwa viermal so groß ist als der beobachtete Anstieg Δc_p (vgl. die 6. Spalte in Zahlentafel VI). Das würde u. a. bedeuten, daß die spezifische Wärme c_v von α-Quarz bei 550° einen Abfall erleidet, der etwa dreimal so groß ist als der beobachtete Anstieg von c_p.

Da inzwischen neuere Beobachtungen über die Ausdehnung des Quarzkristalls vorliegen und da ferner Perrier und de Mandrot[3]) gezeigt haben, daß die Kompressibilität nicht – wie White noch annahm – als temperaturunabhängig angesehen werden darf, wurde eine Neuberechnung der Differenz $c_p - c_v$ von α-Quarz vorgenommen.

Der kubische Ausdehnungskoeffizient α des Quarzkristalls wurde aus der linearen Ausdehnung parallel und senkrecht zur Hauptachse berechnet, die Jay[4]) mit Hilfe von Röntgenstrahlen gemessen hat. Die Abhängigkeit von der Temperatur konnte bis auf einige Hundertteile durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{T_u - T}} \qquad (16)$$

ausgedrückt werden, die der Gleichung (14) ähnlich ist und nach der diese-Werte in Zahlentafel VI berechnet sind.

1) Nur bei 500° (Quarzkristall) und bei 100° (Quarzglas) sind die Werte von White um 1,5 höher.

2) A. Perrier und H. Roux, Mém. de la Soc. Vaud. **1**, 109, 1923.

3) W. Bragg, Proc. Roy. Soc. London **109**, 405, 1925.

4) R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London **110**, 443, 1926.

5) V. Fréederiksz und G. Michailow, Zeitschrift f. Phys. **76**, 328, 1932.

1) c_p und c_v von Quarzglas unterscheiden sich wegen der geringen Ausdehnung des Glases praktisch nicht.

2) W. P. White, a. a. O., S. 29.

3) A. Perrier und R. de Mandrot, Mem. de la Soc. Vaud. **1**, 333, 1923.

4) A. H. Jay, Proc. Roy. Soc. London **142**, 237, 1933. Die Bezugstemperaturen t wurden um den Betrag $5 \cdot t/579$ erniedrigt, da Jay eine etwas zu hohe Umwandlungstemperatur von 579° statt 574° angibt.

Zahlentafel VI.

t C	$\alpha \cdot 10^6$ Grad bezogen auf v_0 berechnet nach Gleichung (16)	$\varkappa \cdot 10^{13}$ Dyn/cm² bezogen auf v_0	c_p (Kristall) $- c_p$ (Glas) $= \Delta c_p$ in cal/° g		c_p (Kristall) $- c_v$ (Kristall) in cal/° g	
			Beobachtet	Berechnet nach Gleichung (14)	Berechnet von White	Neuberechnung nach Gleichung (15)
100	3,9	26	0,005$_1$	0,0044	0,0023	0,0020
300	5,1	28	0,008$_5$	0,0090	0,0065	0,0048
500	9,9	34	0,023$_1$	0,0234	0,043	0,020
530	12,8	36	0,031$_5$	0,0314	—	0,033
550	17,3	39	0,044$_3$	0,0437	0,191	0,057
560	22,7	44	0,056	0,058	—	0,088

Die kubische Kompressibilität $\varkappa$ ist für Quarzkristall nach Voigt[1]) durch die Formel

$$\varkappa = 2\,s_{11} + s_{33} + 2\,s_{12} + 4\,s_{13} \qquad (17)$$

gegeben, worin $s_{11} = 1/E_\perp$ und $s_{33} = 1/E_\parallel$ durch die beiden Elastizitätsmoduln senkrecht und parallel zur Hauptachse bestimmt sind. Diese konnten aus der Arbeit von Perrier und de Mandrot[2]) für verschiedene Temperaturen entnommen werden. Für s_{12} und s_{13} standen die von Bechmann[3]) ermittelten Werte zur Verfügung, deren Temperaturkoeffizienten jedoch nur bei Zimmertemperatur bekannt sind

$[s_{12} = -1{,}69 \cdot 10^{-13}\,(1 - 1125 \cdot 10^{-6} \cdot t)\,\mathrm{cm^2/Dyn};$

$s_{13} = -1{,}54 \cdot 10^{-13}\,(1 - 148 \cdot 10^{-6} \cdot t)\,\mathrm{cm^2/Dyn}]$.

Daher war eine gewisse Unsicherheit bei der Berechnung von $\varkappa$ besonders in höheren Temperaturen nicht zu umgehen, obwohl die beiden letzten Glieder in Gleichung (17) zahlenmäßig nur etwa $^1/_4$ der beiden vorhergehenden betragen (bei Zimmertemperatur). Es ist anzunehmen, daß die Kompressibilität von α-Quarz noch etwas stärker mit der Temperatur ansteigt als dies bei den $\varkappa$-Werten der Zahlentafel VI zum Ausdruck kommt, die in der obigen Weise berechnet sind.

Die letzte Spalte von Zahlentafel VI gibt die Ergebnisse der auf diese Weise durchgeführten Neuberechnung von $c_p - c_v$ für verschiedene Temperaturen. Für die Dichte d_0 von α-Quarz ist dabei der Wert 2,65 g/cm² eingesetzt worden.

Die so gewonnenen $(c_p - c_v)$-Werte für α-Quarz stimmen besonders in höheren Temperaturen wesentlich besser mit den Beobachtungen von Δc_p überein, als die von White berechneten. Die noch vorhandenen Abweichungen können durch die Unsicherheit von $\varkappa$ (und z. T. auch von α) erklärt werden. Es scheint sich somit die oben gemachte Annahme zu bestätigen, daß der anormale Anstieg der wahren spezifischen Wärme von α-Quarz unterhalb von 574° lediglich durch eine Ausdehnung des Kristallgitters verursacht ist.

Nach den Beobachtungen erfolgt die Zunahme von Δc_p und α in dem Gebiete des verstärkten Anstiegs (etwa 400–574°) annähernd umgekehrt proportional mit $\sqrt{T_u - T}$. Mit Rücksicht auf Gleichung (15) müßte auch $\varkappa$ eine derartige Zunahme zeigen, was jedoch wegen der Unvollständigkeit der Versuchsdaten, die für die Berechnung von $\varkappa$ in höheren Temperaturen erforderlich sind, noch nicht entschieden werden kann. Aus den Beobachtungen von Perrier und de Mandrot (a. a. O.) geht jedoch hervor, daß die linearen Kompressibilitäten s_{11} und s_{33} bei genügender Annäherung an die Umwandlungstemperatur T_u sehr hohe Werte annehmen. Wenn die obige Gesetzmäßigkeit als streng gültig angesehen wird, müßte sowohl Δc_p als auch α und $\varkappa$ für $T = T_u$ unendlich werden. Eine derartige Annahme steht nicht im Widerspruch zu der bisherigen Erfahrung.

Die Integration der Gleichungen (14 und 16) über einen Temperaturbereich von 550–574° liefert für die Enthalpiedifferenz $\int_{550+273}^{574+273} \Delta c_p\, dT = 2{,}14$ cal/g anstatt des beobachteten Wertes von 3,31 cal/g und für das Volumenverhältnis $v_{574}/v_{550} = 1{,}008$, während dasselbe Verhältnis von Day, Sosman und Hostetter[1]) zu 1,013 und von Jay[2]) zu 1,012 experimentell bestimmt wurde. Der Unterschied von 1,2 cal/g zwischen der beobachteten und der berechneten Enthalpiedifferenz kann als latente Wärme der eigentlichen Gitterumwandlung angesehen werden. Diese wäre dann noch mit einer Volumenvergrößerung bei derselben Temperatur ($\alpha = \infty$) von etwa 0,45 Proz. verbunden[3]).

1) W. Voigt, Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. **31**, 567, 1887.
2) a. a. O.
3) R. Bechmann, Hochfrequenztechnik und Elektroakustik **44**, 145, 1934.

1) L. Day, R. B. Sosman und I. C. Hostetter, Amer. Journ. of Science **37**, 17, 1914.
2) A. H. Jay, a. a. O.
3) Ein ähnlicher Sprung im Volumen wurde von A. Smits, J. A. A. Ketelaar und G. J. Muller [Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **175**, 359, 1936] bei der NH_4Br-Umwandlung festgestellt.

Die Umwandlung des Quarzkristalls würde somit nach der obigen Deutung einer Umwandlung erster Art entsprechen, die durch eine anormale Ausdehnung des Gitters vorbereitet wird, während die ebenfalls beobachteten Umwandlungen von Nickel und β-Messing als solche dritter Art im Sinne der von Justi und v. Laue[1]) aufgestellten Phasenlehre angesehen werden können. Ein grundsätzlicher Unterschied besteht zwischen diesen Umwandlungen insofern, als die Quarzumwandlung mit einer Gitteränderung verbunden ist, die bei einer bestimmten Temperatur vor sich geht, während die Umwandlungen von Nickel und β-Messing auf Veränderungen innerhalb desselben Gitters zurückgeführt werden, die sich über ein größeres Temperaturgebiet erstrecken.

Zusammenfassung.

In dem ersten Teil der Arbeit wird der Apparat und das Meßverfahren beschrieben, mit dem die wahre spezifische Wärme fester Stoffe in einem Temperaturgebiet von + 50–700° C bestimmt werden kann. Das für diesen Zweck konstruierte Silberkalorimeter befindet sich in einer Argonatmosphäre von vermindertem Druck und arbeitet nach der Methode der primären Energiezufuhr. Die Messungen lassen sich nahezu ohne Wärmeverluste (adiabatisch) durchführen. Bei Berücksichtigung sämtlicher Fehlerquellen, die im einzelnen beschrieben werden, kann die wahre spezifische Wärme mit einer absoluten Genauigkeit von etwa ± 0,5 Proz. und einer relativen von etwa ± 0,3 Proz. bestimmt werden.

In dem zweiten Teil der Arbeit werden die nach diesem Verfahren gemessenen wahren spezifischen Wärmen von Silber, Nickel, β-Messing, Quarzkristall und Quarzglas mitgeteilt. Diese sind in der folgenden Zahlentafel VII nochmals auf Grund einer graphischen Interpolation von 50 zu 50° zusammengestellt.

Da der Anstieg der wahren spezifischen Wärme des Silbers mit der Temperatur verhältnismäßig gering ist und formelmäßig gut erfaßt werden kann, sind die Beobachtungen an diesem Metall für einen Vergleich mit anderen nach dem Mischungsverfahren gewonnenen Ergebnissen besonders geeignet. Es zeigt sich gute Übereinstimmung mit den wahren spezifischen Wärmen, die von anderen Beobachtern abgegeben werden und aus mittleren spezifischen Wärmen abgeleitet sind. Die von Jaeger, Rosenbohm und Bottema an „stabilisiertem" (in bestimmter Weise thermisch vorbehandeltem) Silber gefundenen Abweichungen in der wahren spezifischen Wärme können jedoch nicht bestätigt werden.

Zahlentafel VII.

Wahre spezifische Wärme c_p einiger Stoffe in cal/° g.

t° C	Silber	Nickel	β-Messing	Quarzkristall	Quarzglas
0[1])	0,0559	0,106	0,0912	0,1718	0,1685
50	0,0563	0,1081	0,0922	0,1890	0,1839
100	0,0568	0,1115	0,0937	0,2040	0,1989
150	0,0573	0,1164	0,0963	0,2178	0,2131
200	0,0578	0,1228	0,1005	0,2309	0,2255
250	0,0583	0,1284	0,1068	0,2427	0,2354
300	0,0589	0,1357	0,1162	0,2525	0,2440
350	0,0595	0,149	0,1298	0,2614	0,2501
400	0,0601	0,1250	0,1505	0,2686	0,2563
450	0,0607	0,1246	0,1985	0,2767	0,2615
500	0,0614	0,1247	0,1204	0,2890	0,2659
550	0,0621	0,1251	0,1157	0,3135	0,2690
600	0,0628	0,1258	0,1154	0,2692	0,2720
650	0,0635	0,1265	0,116	0,2712	0,2742
700[1])	0,0642	0,128	—	0,2732	0,2761

Die wahren spezifischen Wärmen von Nickel, β-Messing und Quarzkristall werden insbesondere wegen der Umwandlungen untersucht, welche diese Substanzen in höherer Temperatur erleiden. Dabei zeigt sich, daß sich die Anomalie in der wahren spezifischen Wärme über ein viel größeres Temperaturgebiet erstreckt, als man gewöhnlich auf Grund von weniger empfindlichen Abkühlungsversuchen annimmt. Der beschleunigte Anstieg der wahren spezifischen Wärme setzt bei diesen Substanzen schon etwa 300° unterhalb der eigentlichen „Umwandlungstemperatur" ein, an der c_p ein Maximum besitzt. Von dem Maximalwert ab erfolgt der Abfall der wahren spezifischen Wärme zu normalen Werten bei Nickel und β-Messing in einem Temperaturgebiet von 30–50° allmählich, bei Quarzkristall dagegen in einem Temperaturbereich von weniger als 5° scheinbar unstetig. An Stelle einer sog. „Umwandlungswärme", die in diesen Fällen gewöhnlich nur unscharf definiert ist, werden die Enthalpien der betreffenden Substanzen gemessen, und zwar für ein 50–75° betragendes Temperaturgebiet, welches das Maximum von c_p einschließt.

Bei der α→β-Quarzumwandlung, die mit einer Gitteränderung vom trigonalen ins hexagonale System verbunden ist, kann der anormale Anstieg der spezifischen Wärme c_p vor der Umwandlung durch eine Ausdehnung des Gitters erklärt werden, da die Differenz c_v (Kristall) − c_p (Glas) = Δc_p annähernd der aus dem kubischen

1) E. Justi und M. v. Laue, Zeitschr. f. techn. Phys. **15**, 521, 1934.

1) Die bei 0° und 700° mitgeteilten c_p-Werte sind extrapoliert.

Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten zu berechnenden Ausdehnungsarbeit entspricht. Die Differenz Δc_p und der kubische Ausdehnungskoeffizient steigen unterhalb der eigentlichen Umwandlungstemperatur T_u (= 847° abs.) proportional mit $1/(T_u - T$ bezw. mit $1/(T_u - T$ an (T = abs. Temperatur). Die Extrapolation dieser Gesetzmäßigkeit bis $T = T_u$ läßt sich nur dann mit den Beobachtungen der Enthalpie und des spezifischen Volumens vereinbaren, wenn man noch eine latente Wärme von etwa 1,2 cal/g und einen Sprung im spezifischen Volumen von etwa 0,45 Proz. bei der Umwandlungstemperatur T_u annimmt, was insofern wahrscheinlich ist, als die eigentliche Gitteränderung auf Grund röntgenographischer Untersuchungen bei einer bestimmten Temperatur erfolgt.

Berlin-Charlottenburg, im Juli 1936.

(Eingegangen 2. September 1936.)

Untersuchungen über die Wärmetönung bei metallischen Umwandlungen. IV[1]). Nickel.

Von H. v. Steinwehr und A. Schulze.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die Umwandlungswärme des Nickels beim Curiepunkt ist, soweit uns bekannt, noch nicht direkt bestimmt worden. Von den beiden einzigen Werten, die sich in der Literatur finden, rührt der eine von Werner[2]) her, der nach einer von Tammann[3]) angegebenen Methode die Wärmetönung dieser Umwandlung zu 0,013 cal/g berechnete. Tammann geht bei seiner Methode, nach der z. B. die Schmelzwärme einer Substanz aus der Umwandlungswärme schätzungsweise berechnet werden kann, von der Annahme aus, daß die Produkte aus Kristallisationsdauer und Abkühlungsgeschwindigkeit bei zwei Umwandlungen derselben Substanz sich wie die entsprechenden Wärmetönungen verhalten. Nun sind aber weder die Schmelzwärme noch die Umwandlungswärme des Nickels bekannt.. Diese Methode läßt sich also gar nicht direkt anwenden. Werner berechnete deshalb die Umwandlungswärme des Nickels unter Hinzunahme der entsprechenden Größen für Tl aus den Abkühlungsgeschwindigkeiten und der Kristallisationsdauer beider Metalle. Auf diesem Wege fand er für die Umwandlungswärme des Nickels den bereits erwähnten außerordentlich kleinen Wert von 0,013 cal/g. Es ist kaum anzunehmen, daß eine so kleine Wärmetönung auf einer Abkühlungskurve deutlich erkennbar sein würde, da sie nur einer Temperaturänderung des Versuchskörpers von 0,1° entsprechen würde, die selbst bei Vermeidung eines Wärmeaustausches mit der Umgebung kaum, bei einem raschen Temperaturfall aber ganz sicher nicht mehr feststellbar wäre. Daß diese Wärmetönung tatsächlich nicht so klein ist, geht schon aus desselben Verfassers Zahlen hervor, aus denen er die Umwandlungstemperatur des Nickels abgeleitet hat. Eine Dauer des Haltepunktes von 20 Sekunden wäre beieinem Gradienten von 30° auf 250 Sekunden mit einer so minimalen Wärmetönung nicht wohl vereinbar. Hiernach wäre zu erwarten, daß diese Wärmetönung zwar nicht sehr groß, jedoch wesentlich größer als der von Werner angegebene Betrag sein sollte.

Der zweite Wert für die Umwandlungswärme des Nickels rührt von S. Umino[1]) her, der auf kalorimetrischem Wege die mittlere spezifische Wärme des Nickels zwischen 18° C und Temperaturen, die zwischen 100° und 1000° C lagen, und zwar in den Intervallen von 100—300° und von 500—1000° von 50 zu 50°, in dem Intervall von 300—500° in Stufen von 10, 20 und 30° bestimmte. Aus diesen Zahlen leitete er die Werte für die wahre spezifische Wärme auf einem nicht näher angegebenen Wege ab und erhielt so eine gegen die Temperaturachse geneigte gerade Linie, die in der Umgebung der Umwandlung eine nach oben gerichtete Ausbauchung zeigt. Diese Ausbauchung rührt von der Umwandlungswärme her, und ihr Flächeninhalt ergibt direkt den Betrag der Wärmetönung, den Umino auf diesem Wege zu 2 cal/g Nickel findet.

Die mangelhafte Übereinstimmung der beiden erwähnten Werte veranlaßte uns, eine unabhängige Bestimmung der Umwandlungswärme des Nickels nach der zuerst bei der Messung der Umwandlungswärme des β-Messings[2]) beschriebenen Methode auszuführen. Das Prinzip derselben ist an der genannten Stelle ausführlich beschrieben worden, so daß wir uns hier auf die Mitteilung der Ergebnisse beschränken können.

1) I. β-Messing: Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934; Zeitschr. f. Metallk. **26**, 130, 1934. II. Kobalt: Physik. Zeitschr. **36**, 307, 1935; Zeitschr. f. Metallk. **27**, 90, 1935. III. Eisen: Physik. Zeitschr. **36**, 419, 1935; Zeitschr. f. Metallk. **27**, 129, 1935.

2) M. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 312, 1913.

3) K. Hüttner und G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 218, 1905.

1) S. Umino, Sc. Reports of the Tôhoku Univ. **16**, 593, 1927.

2) H. v. Steinwehr und A. Schulze, Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934; Zeitschr. f. Metallk. **26**, 130, 1934.

Die Messungen der Umwandlungswärme wurden an einem Holbornschen Nickelofen ausgeführt, der für besondere Zwecke umkonstruiert worden war. Da über die konstruktiven Änderungen, die an diesem Ofen vorgenommen wurden, bereits an anderer Stelle[1]) berichtet worden ist, mögen hier die folgenden Angaben genügen. Der Ofen besteht aus einem zylindrischen Kern aus massivem Nickel von 9,0 cm Durchmesser und 60,3 cm Höhe, der unter Berücksichtigung der darin angebrachten Bohrungen ein Gewicht von 26,7 kg besitzt. Nach Angabe der das Material liefernden Firma enthält das Nickel an Verunreinigungen etwa 0,35 Proz. *Fe*, 0,15 Proz. *Cu*, 0,20 Proz. *Mn* und 0,2 Proz. *Co*. Der Zylinder ist mit einer dünnen Schicht Asbest bedeckt, auf welche die aus Cekas-Draht bestehende Heizspule gewickelt ist. Zur Isolation gegen Wärmeverluste ist der Zylinder mit einer 3,0 cm dicken Schicht aus Asbest bedeckt und an seinem oberen Ende mit einer 4 cm dicken Kappe aus Asbest versehen.

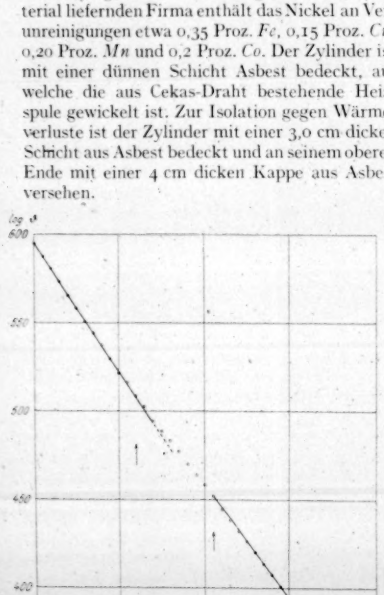

Abb. 1. Abkühlungskurve des Nickels während der magnetischen Umwandlung (Abhängigkeit des Logarithmus der Temperatur von der Zeit).

1) H. v. Steinwehr und A. Schulze, Zeitschr. f. Instrkde **50**, 194. 1930; Wiss. Abhandlungen der PTR. **14**, H. 1, S. 25, 1930.

I. Ermittlung der Temperaturerhöhung.

Zur Messung des Temperaturverlaufs während der Abkühlung des Ofens diente ein Thermoelement aus Konstantan-Silber in Verbindung mit einem Millivoltmeter von Siemens & Halske, dem bei höheren Temperaturen ein Widerstand von 1000 Ohm vorgeschaltet war. Wie bei den bereits veröffentlichten Messungen der übrigen Umwandlungswärmen ergab sich auch in diesem Falle, daß das Newtonsche Abkühlungsgesetz während des ungestörten Abkühlungsverlaufes sehr genau erfüllt ist (s. Abb. 1), und ferner, daß in dem Zeitabschnitt, in dem sich die Umwandlung abspielt, eine lineare Beziehung zwischen Temperatur und Zeit besteht. Auffallend ist auch hier die lange Dauer bzw. das große Temperaturintervall, in dem die Wärmeentwicklung stattfindet.

Zur Prüfung der Gleichmäßigkeit der Temperaturverteilung in dem Nickelblock während der Abkühlung wurden 5 Thermoelemente an verschiedenen Stellen desselben angebracht, von denen sich zwei (Nr. 811 und 815) im Inneren des Blocks befanden, während die übrigen (Nr. 812, 813, 814) in der Nähe seiner Oberfläche in verschiedenen Höhen verteilt waren. Die fünf gleichzeitig aufgenommenen Abkühlungskurven verlaufen auch während des Ablaufs der Wärmeentwicklung durchweg parallel zueinander, ja fallen zum Teil (811 innen, 813 außen und 815 innen, 812 außen) zusammen. Der größte Temperaturunterschied der verschiedenen Meßstellen beträgt im gleichen Augenblick etwa 11°, während die Zeiten der Erreichung gleicher Temperatur sich nicht um mehr als höchstens 12 Minuten unterscheiden. Hieraus geht hervor, daß die Wärmeentwicklung im ganzen Block gleichmäßig, wenn auch mit kleinen Zeitunterschieden erfolgt, und daß die lange Dauer des ganzen Prozesses in der Natur des Vorganges begründet ist, der, wie bekannt, zu der Gruppe von Umwandlungen gehört, die ohne Gitteränderung verlaufen, und sich daher nach den bisher gemachten Erfahrungen über ein größeres Temperaturgebiet hinziehen.

Die Ergebnisse der Messung zur Bestimmung der Temperaturerhöhung durch die Umwandlung sind in Zahlentafel I zusammengestellt.

Die Horizontalreihen 1—5 enthalten die aus den Temperaturgängen vor und nach der Reaktion ermittelten Werte der Temperatur für Beginn (ϑ_1) und Ende (ϑ_2) derselben, ihrer Differenz ($\vartheta_2 - \vartheta_1$), sowie der Temperaturgänge unmittelbar vor (v_1) und nach (v_2) der Wärmeentwicklung. Die letzten Reihen enthalten die nach der früher[1]) gegebenen vereinfachten Formel berechnete

1) l. c., S. 388f.

Zahlentafel 1. Berechnung der Temperaturerhöhung infolge der Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung.

Nummer des Versuchs	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ϑ_1 ° C	358,45	358,64	361,18	359,80	360,53	360,07	370,57	361,18	354,92	357,87	342,35	370,45	363,03	365,49	374,88	366,92	361,82
ϑ_2 ° C	333,65	329,67	330,88	327,68	329,50	330,86	336,90	333,08	326,47	329,67	302,77	352,53	344,03	332,67	337,72	346,73	342,65
$\vartheta_2 - \vartheta_1$ ° C	−24,80	−28,97	−30,30	−29,12	−27,03	−29,21	−33,67	−28,10	−28,45	−28,20	−39,58	−26,92	−19,00	−32,82	−37,16	−20,19	−19,17
$v_1 = \frac{d\vartheta_1}{dt}$	−0,786	−0,830	−0,746	−0,752	−0,782	−0,744	−0,704	−0,801	−0,764	−0,760	−1,062	−0,788	−0,770	−0,778	−0,812	−0,788	−0,774
$v_2 = \frac{d\vartheta_2}{dt}$	−0,605	−0,670	−0,657	−0,628	−0,650	−0,630	−0,650	−0,674	−0,640	−0,640	−0,818	−0,654	−0,650	−0,632	−0,632	−0,648	−0,658
$\frac{v_1+v_2}{2}$	−0,725	−0,754	−0,726	−0,690	−0,721	−0,690	−0,722	−0,737	−0,702	−0,703	−0,940	−0,721	−0,710	−0,705	−0,722	−0,718	−0,716
$t_2 - t_1$	30′	43,8′	45′	45′	40′	45′	50′	45′	45′	45′	45′	40′	30′	50′	55′	30′	30′
$\vartheta' = \frac{v_1+v_2}{2}(t_2 - t_1)$ C	28,20	33,05	32,60	31,05	28,84	31,05	36,10	33,10	31,50	31,64	42,30	28,84	21,10	35,25	39,71	21,54	21,48
$(\vartheta_2 - \vartheta_1) - \vartheta'$ C	3,40	4,08	2,39	1,93	1,81	1,84	2,43	5,09	3,14	3,44	2,72	1,92	1,50	2,43	2,55	1,35	2,31

Mittelwert der Temperaturerhöhung: 2,6°.

Korrektion für den Wärmeaustausch mit der Umgebung ϑ', sowie den unter Berücksichtigung desselben berechneten Wert für die Temperaturerhöhung durch die Umwandlung $(\vartheta_2 - \vartheta_1) - \vartheta'$. Als Mittelwert für die bei der Umwandlung auftretende Temperaturerhöhung ergab sich 2,6°.

II. Bestimmung der effektiven Wärmekapazität der Anordnung und Berechnung der Wärmetönung.

a) Direkte Eichung mittels elektrischer Energie.

Versuche, die ausgeführt wurden, um die Wärmekapazität des Nickelofens mit Hilfe von Spulen, die in die Bohrungen desselben eingeführt wurden, und in denen eine gemessene Menge elektrischer Energie entwickelt wurde, zu ermitteln, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis, da es sich zeigte, daß der Wert der so bestimmten Wärmekapazität von der Dauer der Wärmeentwicklung abhängig ist. Aber selbst wenn die letztere über eine Zeit von 30 Minuten ausgedehnt wurde, war noch keine ganz befriedigende Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Messungen des Wärmekapazität durch Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur zu erzielen. Dies rührt vermutlich daher, daß die Erzeugung der Wärme bei der elektrischen Messung in einem sehr kleinen Raume stattfindet, wobei Durchmischung wie in einem gewöhnlichen Kalorimeter ausgeschlossen ist, während die Wärmeentwicklung der Umwandlung durch den ganzen Block gleichmäßig erfolgt. Die hier eine wesentliche Rolle spielenden Verhältnisse der Wärmeabgabe nach außen sind also bei dieser Art der Eichung ganz andere als bei der eigentlichen Wärmetönung.

b) Bestimmung der Wärmekapazität mit Hilfe der Gleichgewichtsenergie.

Die Bestimmung der Wärmekapazität nach diesem Verfahren wurde in der gleichen Weise wie in den früheren Fällen ausgeführt. In bezug auf nähere Einzelheiten wird deshalb auf die früheren Mitteilungen verwiesen[1]).

Die Versuche zur Bestimmung der Gleichgewichtsenergie wurden bei 4 Temperaturen unterhalb der magnetischen Umwandlung und bei 6 Temperaturen oberhalb derselben ausgeführt. Hieraus ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Gleichgewichtsenergie W in Watt × Sekunden von der Temperatur ϑ, die sich zwischen 176° und 528° C durch die Formel:

$$W = -65{,}9 + 1{,}16_5 \cdot \vartheta$$

darstellen läßt.

1) Zum Beispiel l. c., S. 390 f.

Zahlentafel II.

Berechnung der Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung.

Nummer des Versuchs	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Gleichgewichtsenergie, cal/sec	80,7	80,1	80,7	79,6	82,6	80,5	82,8	81,0	79,1	80,0	74,1	86,2	82,8	81,5	83,5	83,7	82,4
$\frac{v_1+v_2}{2}$, Grad/sec · 10^2	1,20$_9$	1,25$_7$	1,21$_1$	1,15$_6$	1,20$_2$	1,15$_9$	1,20$_3$	1,22$_9$	1,17$_6$	1,17$_1$	1,15$_6$	1,20$_2$	1,18$_4$	1,17$_5$	1,20$_4$	1,19$_6$	1,19$_4$
Wärmekapazität, Cal/Grad	6670	6376	6420	7160	6880	7000	6880	6500	6760	6780	4730	7180	6990	6940	6940	7000	6990
Temperaturerhöhung °C	3,49	4,08	2,39	1,93	1,81	1,84	2,43	5,09	3,14	3,44	2,72	1,92	1,50	2,43	2,55	1,35	2,31
Wärmeentwicklung, cal	23300	26010	15350	13820	12440	12870	16720	33520	21240	23310	12870	13780	10490	16860	17700	9440	15940
Wärmetönung cal/gNi	0,87	0,98	0,58	0,52	0,47	0,48	0,63	1,26	0,80	0,87	0,48	0,52	0,39	0,63	0,66	0,35	0,60
Abweichung vom Mittelwert in Prozent	+34,0	+49,6	−11,7	−20,5	−28,5	−26,0	−3,9	+92,8	+22,2	+34,1	−26,0	−20,8	−30,7	−3,1	+1,8	−45,7	−8,3

Mittelwert: $0{,}6_5$ cal/gNickel

Da die Temperaturintervalle, innerhalb deren sich die Umwandlung vollzieht, nicht genau gleich sind, wurde für jeden Versuch mittels dieser Formel für die mittlere Versuchstemperatur die Gleichgewichtsenergie in cal. berechnet und durch den Mittelwert der Temperaturgänge pro Sekunde kurz vor und kurz nach der Reaktion dividiert (s. Zahlentafel II; 1. und 2. horizontale Reihe). Die auf diese Weise gefundenen Werte für die Wärmekapazität in cal/Grad sind in der 3. Horizontalreihe der Zahlentafel II eingetragen. Das Produkt dieser Zahlen und der aus Zahlentafel 1 entnommenen Werte für die Temperaturerhöhung (4. Reihe) infolge der Umwandlung ergibt die in der 5. Horizontalreihe enthaltenen Werte für die Wärmeentwicklung in cal. Durch Division dieser Zahlen durch die Masse des Nickelzylinders wird die Umwandlungswärme pro Gramm erhalten (Reihe 6). Die Abweichungen vom Mittelwerte finden sich in der 7. Reihe. Aus diesen Messungen ergibt sich für die Wärmetönung beim Curiepunkte der Wert:

$0{,}6_5$ cal/g Nickel

mit einem mittleren Fehler des Resultats von $\pm 0{,}06$ cal/g. Die Umwandlung zieht sich über das Temperaturgebiet von etwa 330—360° C hin. Der Curiepunkt des zum Bau des Ofens verwendeten Nickels wurde von Herrn Dr. Kußmann bei 359° C gefunden.

III. Beobachtung einer unterhalb des Curiepunktes auftretenden Wärmetönung.

Wie bereits von Grube[1]) und seinen Mitarbeitern gefunden wurde, zeigen die intermetallischen Verbindungen *AuCu* und *AuCu*$_3$ unterhalb des Temperaturgebietes, in dem die Umwandlung aus der geordneten in die ungeordnete Atomverteilung vor sich geht, Unstetigkeitserscheinungen in den Eigenschaften dieser Legierungen.

Bei Aufnahme der Abkühlungskurven des Nickelblocks, die weit unterhalb des Curiepunktes (bis etwa 220° C) ausgedehnt wurden, zeigte es sich, daß der geradlinige Verlauf der Kurven, welche die Abhängigkeit des Logarithmus der Temperatur von der Zeit darstellen, bei etwa 263° C einen Sprung aufweist. An dieser Stelle findet innerhalb von etwa 10 Minuten eine Verzögerung des Temperaturfalles statt, die einer Temperaturerhöhung von etwa 0,5° entspricht (s. Abb. 2, in der die Abweichungen von dem geradlinigen Verlauf der die Abhängigkeit des Logarithmus der Temperatur von der Zeit

1) G. Grube, G. Schönmann, F. Vaupel und W. Weber, Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem. 201, 41, 1931.

darstellenden Kurve für einen Versuch aufgetragen sind). Diese Erscheinung, die wiederholt beobachtet wurde, kann nur auf die Entwicklung einer kleinen Wärmetönung zurückgeführt werden.

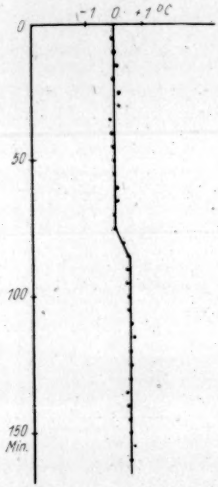

Abb. 2. Abweichungen von dem gradlinigen Verlauf der die Abhängigkeit des Logarithmus der Temperatur von der Zeit darstellenden Kurve (unterhalb der magnetischen Umwandlung).

Wie A. Schulze[1]) gezeigt hat, findet sich bei der gleichen Temperatur eine Unstetigkeit in der Kurve, welche die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von der Temperatur für vakuumgeschmolzenenes Nickel darstellt. Bei Karbonyl-Nickel wurde die gleiche Erscheinung bei etwa 210° C beobachtet, bei welcher Temperatur auch die Kurve des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Karbonyl-Nickels eine erhebliche Richtungsänderung aufweist.

Worauf dieser Erscheinungskomplex zurückzuführen ist, konnte bisher noch nicht ermittelt werden.

Zum Schluß wollen wir noch eine Zusammenstellung der von uns bisher gemessenen Umwandlungswärmen geben (s. Zahlentafel III).

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß, abgesehen von der α—β Umwandlung des Kobalts, für die wegen ihrer Kleinheit nur ein orientierender Wert gegeben werden konnte, die Wärmetönung am Curiepunkt des Nickels weitaus die kleinste ist, so daß man nicht erwarten kann, ein genaueres Ergebnis zu erzielen.

1) A. Schulze, Physik. Zeitschr. **37**, 41, 1936.

Zahlentafel III.

Umwandlung	Q cal/g	Temperaturintervall in °C
β—Messing.....	3,0 ± 0,2	430— 480
Co $\alpha-\beta$	0,1 ± 0,03	380— 420
Co magnetisch	1,2 ± 0,07	1070—1125
Fe A_2 (magnetisch) .	4,8 ± 0,2	710— 790
Fe A_3	6,2 ± 0,08	871— 894
Ni magnetisch	$0{,}6_5$ ± 0,06	333— 362

Zusammenfassung.

An einem Nickelzylinder von 26,7 kg Gewicht (etwa 0,90 Proz. Verunreinigung) wurde die Wärmetönung der magnetischen Umwandlung zu

$0{,}6_5$ cal/g Nickel

mit einem mittleren Fehler des Resultats von ± 0,06 cal/g bestimmt. Außerdem wurde etwa 100° unterhalb des Curiepunktes eine sehr kleine Wärmetönung beobachtet, über deren Bedeutung nichts Näheres ausgesagt werden kann[1]).

Berlin-Charlottenburg, im September 1936.

(Eingegangen 7. September 1936.)

Über Sensibilisierung von Phosphoren. II[2]).

Von S. Rothschild.

Wie bereits aus einer Reihe von Untersuchungen[3]) bekannt ist, wird die Phosphoreszenzfähigkeit von Lenardphosphoren durch die Gegenwart eines zweiten Fremdmetalles im allgemeinen mehr oder weniger beeinträchtigt. Eine Verstärkung der Phosphoreszenz durch Zusatz eines weiteren Fremdmetalls wurde zuerst von Tomaschek[4]) bei der Erregung von *SrSGdSm*-Phosphoren mit Kathodenstrahlen beobachtet. Das *Sm*-Leuchten des Phosphors mit *Gd*-Zusatz erwies sich als bedeutend intensiver als das *Sm*-Leuchten reiner *SrSSm*-Phosphore. In einer früheren Veröffentlichung[5]) wurde gezeigt, daß eine Verstärkung der *Sm*-Phosphoreszenz bei Erregung mit Licht durch Zusatz von *Bi* erzielbar ist. Der Zusatz von *Bi* ergab ferner eine neue, bisher nicht bekannte Wirkung, die darin bestand, daß die *Sm*-Phosphoreszenz bei

1) Im Hinblick auf die vorhergehende Arbeit von H. Moser erscheint es uns erforderlich, demnächst auf die Definition der Wärmetönung bei metallischen Umwandlungen einzugehen.

2) S. Rothschild, Naturwiss. **20**, 850, 1932; Physik. Zeitschr. **35**, 557, 1934.

3) P. Lenard, F. Schmidt und R. Tomaschek, Phosphoreszenz und Fluoreszenz, in Handbuch d. Exper.-Physik, Bd. 23, 1. Teil, S. 300 und 494, Leipzig 1928.

4) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 142, 1924.

5) S. Rothschild, a. a. O.

Gegenwart von *Bi* auch durch UV-freies Licht zu kräftigem Nachleuchten erregbar war, während ohne Gegenwart von *Bi* bei derartiger Erregung das *Sm*-Leuchten überhaupt nicht auftrat. Es liegt hier somit nicht nur eine Verstärkung einer ohnehin vorhandenen Erregung vor, sondern es wird durch den *Bi*-Zusatz das *Sm*-Leuchten einer Erregung durch Spektralgebiete zugänglich gemacht, durch die es an sich nicht erregbar ist. Im folgenden soll über weitere neue derartige Beobachtungen berichtet werden.

a) Wismut-Samarium-Phosphore.

Nach Travniček[1]) kann man die Zusammensetzung der Mischphosphore in der Weise ausdrücken, daß man unter der Formel des Phosphors die auf 1 g des Grundmaterials kommende Menge Fremdmetall in mg angibt; dahinter werden die Schmelzmittel angeführt und ebenso die Menge in mg angegeben. Zu den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen diente ein Phosphor der folgenden Zusammensetzung:

$$\underset{0{,}05}{CaSBiSm}, \quad \underset{30}{Li_2CO_3}, \quad \underset{30}{Na_2SO_4}.$$

Bei der ersten Untersuchung der *BiSm*-Phosphore wurde im wesentlichen nur das Nachleuchten nach Erregung mit einer Osram-Nitraphotlampe von 500 W beobachtet. Es wurde nunmehr auch das Leuchten dieser Phosphore während und nach der Erregung mit Filterultraviolett eingehender untersucht[2]). Als Lichtquelle diente ein Hanauer Quarzquecksilberbrenner, vor dem ein Dunkeluviolglas von 4 mm sowie ein weiteres von 2 mm angebracht war. Es gelangt so im wesentlichen die Linie 366 mμ sowie wenn auch erheblich schwächer, die Linie 334 mμ zur Wirkung.

Erregt man den *CaSBiSm*-Phosphor der angegebenen Zusammensetzung mit Filterultraviolett, so erscheint zunächst vorwiegend das *Bi*-Leuchten. Schon nach kurzer Zeit tritt jedoch mit zunehmender Intensität das *Sm*-Leuchten hinzu[3]). Wie ein Vergleich mit einem *CaSSm*-Phosphor von sonst gleicher Zusammensetzung zeigt, ist das *Sm*-Leuchten des Mischphosphors bedeutend intensiver als das des reinen *Sm*-Phosphors (Fig. 1). Das *Bi*-Leuchten während der Erregung bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich bekanntlich aus 2 Banden zusammen, der α-Bande (indigo) und der γ-Bande (rot). Untersucht man die Zusammensetzung der Emission des *CaSSmBi*-Phosphors während der Erregung mit Filter-UV, so findet man zunächst, daß durch den Zusatz von *Sm* die rote Bande des *Bi*-Leuchtens völlig unterdrückt wird, während die Intensität der blauen nur wenig geschwächt wird (Fig. 1). Nimmt man die Erregung bei einer Temperatur von 100° vor, so ist lediglich eine Znahme der Intensität des *Sm*- wie des *Bi*-Leuchtens zu beobachten, ohne daß dabei der Verstärkungseffekt zunimmt.

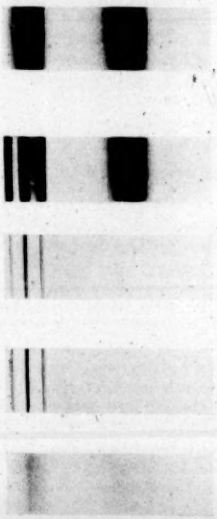

Fig. 1. Wirkung des Zusatzes von *Bi* oder *Pb* auf *CaSSm*-Phosphore.
Das *Sm*-Leuchten des Phosphors mit *Bi*-Zusatz (b) ist intensiver als das Leuchten des reinen *Sm*-Phosphors (c). Zusatz von *Pb* ergibt während der Erregung bei Zimmertemperatur keine Wirkung (d).

Im Nachleuchten nach der Erregung mit Filter-UV ist ebenso wie während der Erregung das *Sm*-Leuchten des *Bi*-haltigen Phosphors weit intensiver als das *Sm*-Leuchten des reinen *CaSSm*-Phosphors. Besonders deutlich ist der Sensibilisierungseffekt nach der Erregung mit einer Osram-Nitralampe von 500 W mit UV-Sperrfilter. Der *CaSSm*-Phosphor bleibt dann völlig dunkel, während bei dem Mischphosphor neben dem *Bi*-Nachleuchten ein lange anhaltendes *Sm*-Nachleuchten auftritt.

1) M. Travniček, Ann. d. Phys. **79**, 253, 1926.
2) Die Spektralaufnahmen wurden mit einem Spektrographen der Firma F. Schmidt & Haensch, Berlin, hergestellt. Zu den Aufnahmen wurden Agfa-Spektralplatten, rapid rot, sowie Agfa-Isopanplatten ISS benutzt.
3) Es erschien das *n*-Spektrum, wie es nach R. Tomaschek (Ann. d. Phys. **84**, 349, 1927) bei niedriger Glühtemperatur des Phosphors entwickelt wird.

Es wurde nun noch das *Sm*-Leuchten von *CaSSm* und *CaSSmBi*-Phosphoren während der Erregung mit dem unfiltrierten Licht einer *Hg*-Lampe verglichen. Es ergab sich, daß bei dieser Erregungsart das *Sm*-Leuchten des Mischphosphors nicht intensiver ist als das *Sm*-Leuchten des reinen Phosphors. Durch das bei dieser Erregungsart wirksame kurzwellige UV wird an sich schon das *Sm*-Leuchten zu größter Intensität gebracht, so daß ein Zusatz von *Bi* keine weitere Verstärkung hervorzubringen vermag.

Die sensibilisierende Wirkung des *Bi* tritt bei *CaOSm*-Phosphoren ebenso deutlich auf wie bei *CaSSm*-Phosphoren. Reine *CaOSm*-Phosphore zeigen während der Erregung mit Filterultraviolett keinerlei Leuchten; dagegen erscheint das *Sm*-Leuchten bei *Bi*-haltigen *CaOSm*-Phosphoren mit großer Intensität. (Zusammensetzung der Phosphore: *CaOSmBi*, Li_2CO_3.) 0,8 0,2 100

SrSSmBi-Phosphore verhalten sich ähnlich wie *CaSSmBi*-Phosphore (Fig. 3).

b) Blei-Samarium-Phosphore.

Durch Bleizusatz kann die *Sm*-Phosphoreszenz nicht wie durch Zusatz von *Bi* für UV-freies Licht sensibilisiert werden. Eine derartige Wirkung ist auch nicht zu erwarten, da die *Pb*-Phosphoreszenz selbst gut ausgebildete *d*-Maxima nur im UV besitzt. Aber auch bei Erregung mit Filter UV ist bei *CaSSmPb*-Phosphoren zunächst ebenfalls keine Verstärkung der *Sm*-Phosphoreszenz zu bemerken (Fig. 1). Nimmt man jedoch die Erregung bei höherer Temperatur z. B. 100° vor, so ist das *Sm*-Leuchten des *Pb*-haltigen Phosphors bedeutend intensiver als das des reinen *Sm*-Phosphors (Fig. 2). Das Ausbleiben des Effektes bei gewöhnlicher Temperatur hängt wohl damit zusammen, daß dann die *Pb*-Zentren noch nicht genügend Energie abzugeben vermögen. Es ist auch bekannt[1]), daß *CaSPb*-Phosphore in der Hitze viel heller leuchten als in der Kälte.

Bei *SrSPbSm*-Phosphoren tritt eine intensive Verstärkung des *Sm*-Leuchtens bei Erregung mit Filter-UV schon bei Zimmertemperatur ein (Fig. 3). Dem entspricht es auch, daß *SrSPb*-Phosphore schon bei Zimmertemperatur eine kräftige Emission zeigen. Die *Pb*-Emission wird durch die Gegenwart von *Sm* bei *SrSPbSm* sehr stark unterdrückt (Fig. 3). Bei *CaSPbSm* wird die *Pb*-Emission besonders im langwelligen Gebiete durch den *Sm*-Zusatz zurückgedrängt, während die blaue Bande sich noch erhalten kann.

1) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**, 433, 1934.

Auch *CaOSm*-Phosphore können durch *Pb*-Zusatz für Filter-UV sensibilisiert werden. Bestrahlt man gleichzeitig *CaOPb*, *CaOSm* und *CaOPbSm* mit Filter-UV, so zeigt nur der Mischphosphor eine Emission, während die beiden

Fig. 2. Wirkung des Zusatzes von *Pb* auf *CaSSm*-Phosphore.

Während der Erregung bei 100° ist das *Sm*-Leuchten des *Pb*-haltigen Phosphors (b) intensiver als das Leuchten des reinen *Sm*-Phosphors (a).

anderen Phosphore dunkel bleiben. Es ist dabei bemerkenswert, daß *Pb*-Zusatz hier sensibilisierend wirkt, obschon unter den gegebenen Bedingungen eine *Pb*-Emission selbst nicht auftritt.

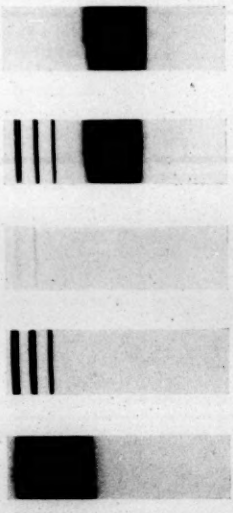

Fig. 3. Wirkung des Zusatzes von *Bi* oder *Pb* auf *SrSSm*-Phosphore.

Das *Sm*-Leuchten der Phosphore mit *Bi* (b) oder *Pb*-Zusatz (d) ist intensiver als das Leuchten des reinen *SrSSm*-Phosphors (c).

Zusammensetzung der Phosphore:

CaS	*Pb*	*Sm* ;	Li_2CO_3,	Na_2SO_4
	0,15	0,2	30	30
SrS	*Pb*	*Sm* ;	Li_2CO_3,	Na_2SO_4
	0,1	0,25	20	20
CaO	*Pb*	*Sm* ;	Li_2CO_3	
	0,4	0,7	100	

Glühtemperatur 750°; Glühdauer 1 Stunde.

c) Blei-Praseodym-Phosphore.

Pr-Phosphore können nicht wie *Sm*-Phosphore durch Zusatz von *Bi* sensibilisiert werden. Es ist lediglich eine erhebliche Schwächung des *Bi*-Leuchtens bei Gegenwart von *Pr* zu beobachten (Fig. 4).

Fig. 4. Wirkung des Zusatzes *Bi* oder *Pb* auf *CaSPr*-Phosphore.
Während bei reinen *CaSPr*-Phosphoren nur eine Linie der roten Gruppe schwach sichtbar ist (c), treten bei Zusatz von *Pb* die rote wie die grüne Gruppe intensiv hervor (b). *Bi*-Zusatz ist wirkungslos, jedoch erfährt die *Bi*-Emission eine starke Schwächung bei Gegenwart von *Pr* (d).

Dagegen wird das *Pr*-Leuchten ebenso wie das *Sm*-Leuchten durch Zusatz von *Pb* sensibilisiert. Reine *CaSPr*-Phosphore zeigen während der Erregung mit Filter-UV nur die im roten Spektralgebiet liegende Emission der α-Gruppe; die grüne Emission der β-Gruppe ist bei dieser Erregungsart nicht sichtbar. Bei reinen *SrSPr*-Phosphoren erscheint während der Erregung mit Filter-UV weder das Leuchten der α-Gruppe noch der β-Gruppe. Bei Gegenwart von *Pb* treten jedoch während der Erregung mit Filter-UV beide Emissionsgruppen in *CaS* wie *SrS* hervor (Fig. 4 und 5). Bemerkenswert ist, daß eine Schwächung des *Pb*-Leuchtens bei Gegenwart von *Pr* nicht zu bemerken ist.

Zusammensetzung der Phosphore:

CaS	*Pb*	*Pr* ;	Li_2CO_3,	Na_2SO_4
	0,2	1,5	30	30
SrS	*Pb*	*Pr* ;	Li_2CO_3,	Na_2SO_4
	0,1	0,6	20	20

Herstellungsbedingungen wie bei b).

d) Kupfer-Samarium und Kupfer-Praseodymphosphore.

Vergleicht man das *Sm*-Leuchten eines reinen *CaSSm*-Phosphors mit dem *Sm*-Leuchten eines *CaSSmCu*-Phosphors während der Erregung mit Filter-UV, so ist lediglich eine erhebliche Schwächung sowohl des *Sm* wie des *Cu*-Leuchtens bei dem Mischphosphor zu beobachten. Ähnliche Erscheinungen ergeben sich bei *CuPr*-Phosphoren. Auch hier ist nur eine gegenseitige Schwächung der Emissionen feststellbar. Es wurden dabei Phosphore mit verschiedenen Konzentrationen an Fremdmetallen hergestellt, ohne daß sich die Ergebnisse änderten. Als Beispiele seien folgende Zusammensetzungen angegeben:

CaS	*Cu*	*Sm* ;	*CaS*	*Cu*	*Pr*.
	0,15	0,2		0,15	0,5

e) Silber-Samarium und Silber-Praseodymphosphore.

Zusatz von *Ag* ist bei *Sm*-Phosphoren wirkungslos. Eine wenn auch sehr schwache Wirkung ergibt ein Zusatz von *Ag* bei *CaSPr*-Phosphoren. Während der Erregung mit Filter-UV ist bei *CaSPrAg*-Phosphoren neben der auch bei reinen *CaSPr*-Phosphoren sichtbaren roten Emission, auch die grüne Emission schwach sichtbar. Eigenartige Beobachtungen ergaben sich an *SrSPrAg*-Phosphoren. Während reine *SrSAg*-Phosphore während der Erregung mit Filter-UV nur schwach leuchten, zeigen *SrSAg*-Phosphore mit *Pr*-Zusatz ein intensives blaues Leuchten (Fig. 5). Auch das *Ag*-Nachleuchten ist bei den *Pr*-haltigen Phosphoren von größerer Intensität als das Nachleuchten reiner *SrSAg*-Phosphore.

Dagegen ist eine Emission des *Pr* selbst bei den *SrSAgPr*-Phosphoren nicht feststellbar. *Ag* verhält sich in *SrS* somit umgekehrt wie *Pb*. Es sensibilisiert nicht das *Pr*-Leuchten wie *Pb*, sondern das *Ag*-Leuchten wird selbst verstärkt. Neodym oder Yttrium zeigen eine derartige Wirkung auf das *Ag*-Leuchten nicht.

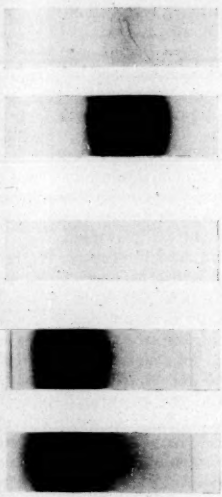

Fig. 5. Wirkung des Zusatzes von *Ag* oder *Pb* auf *SrSPr*-Phosphore.

SrSPr-Phosphore ergeben unter den vorliegenden Bedingungen keine Emission (c). *Ag* wirkt nicht sensibilisierend auf das *Pr*-Leuchten (b). Jedoch ist das *Ag*-Leuchten des *Pr*-haltigen Phosphors intensiver (b) als das Leuchten des reinen *Ag*-Phosphors (a). Bei Zusatz von *Pb* treten dagegen die Gruppen der *Pr*-Emission intensiv hervor (d).

Zusammensetzung des Phosphors:

SrS	*Ag*	*Pr* ;	Na_2SO_4.
	0,1	0,6	40

f) Über die Deutung der sensibilisierenden Wirkung sowie Allgemeines über das Leuchten während der Erregung.

Bei einigen der in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen Phosphore konnte wegen der geringen Intensität des Nachleuchtens die sensibilisierende Wirkung nur im Leuchten während der Erregung beobachtet werden. Es erschien daher von Interesse zu eingehenderen Vorstellungen über das Wesen der Vorgänge bei dem Leuchten der Phosphore während der Erregung zu gelangen; insbesondere war die Frage zu entscheiden, ob es sich dabei, wie Lenard[1]) annahm, im wesentlichen um der Fluoreszenz gleichzusetzende Vorgänge handelt. Nach Lenard[2]) verlaufen im Leuchten während der Erregung verschiedene Prozesse nebeneinander. Bei Erregung mit Licht handelt es sich im wesentlichen um zwei Anteile. Der eine Teil unterscheidet sich nicht von dem nach Aufhören der Erregung vorhandenen Nachleuchten (*d*-Leuchten). Der andere Anteil verhält sich dagegen in mehrfacher Hinsicht verschieden vom Dauerleuchten z. B. in der Abhängigkeit von Temperaturänderungen. Dieser Anteil klingt ferner so schnell ab, daß er ohne Phosphoroskop nur während der Erregung beobachtet werden kann. Lenard bezeichnete diesen Bestandteil der Emission während der Erregung als Momentanleuchten und hielt ihn für identisch mit Fluoreszenz.

Geht man zur Unterscheidung der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz von den Anschauungen aus, wie sie von Lenard, Schmidt und Tomaschek[3]) sowie von Pringsheim[4]) entwickelt wurden, so läßt sich bei Berücksichtigung der neueren experimentellen Ergebnisse die Auffassung, wonach das Momentanleuchten als Fluoreszenz anzusehen sei, nicht aufrechterhalten. Denn der Fluoreszenzvorgang spielt sich danach ganz im Innern eines Atoms oder Moleküls ab, während bei der Phosphoreszenz Elektronen vollständig aus der Bindung im Kristallgitter losgelöst werden. Beim Momentanleuchten tritt nun zwar eine äußere lichtelektrische Wirkung nicht auf[5]), dagegen ist nach den Untersuchungen von Breunig[6]) eine innere lichtelektrische Wirkung nachweisbar. Es werden somit auch beim Momentanleuchten Elektronen abgespalten. Der Unterschied zwischen dem Momentan- und Dauerleuchten besteht nach Schmidt und Zimmermann[7]) darin, daß während des Momentanleuchtens die abgetrennten Elektronen augenblicklich wieder zurückkehren und das Leuchten hervorrufen, während beim Dauerprozeß das abgespaltene Elektron sich weit von seinem Ursprungsort entfernen und dabei auch Energie aus der molekularen Wärmebewegung aufnehmen

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**, 645, 1910.
2) P. Lenard, Sitzungsber. Heidelb. Akad., Abt. A, 12. Abh., S. 37, 1912.
3) Wien-Harms, Handbuch der Exper.-Phys., Bd. XXIII, Teil 2, S. 898, Leipzig 1928.
4) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Auflage, S. 157, Berlin 1928.
5) K. Göggel, Ann. d. Phys. **67**, 318, 1922.
6) E. Breunig, Ann. d. Phys. **11**, 863, 1931.
7) F. Schmidt und W. Zimmermann, Ann. d. Phys. **82**, 191, 1927.

kann. Im Anschluß an die Vorstellungen Tomascheks[1]) sowie Curies[2]) vom Wesen des Phosphoreszenzvorganges ergibt sich danach folgendes Bild von den Vorgängen während und nach der Erregung der Phosphore. Während der Erregung werden von den durch Anlagerung von Fremdmetallsalzen gelockerten[3]) Zentrenmolekülen Elektronen abgespalten. Bei niedrigen Fremdmetallkonzentrationen ist die Zahl der abgetrennten Elektronen und damit auch die Zahl ionisierter Teilchen gering. Die von den Zentren weg diffundierenden Elektronen können daher größere Strecken zurücklegen, ohne mit ionisierten Teilchen zusammenzustoßen. Die Wahrscheinlichkeit einer „Rückkehr" von Elektronen ist daher klein, die Dauer des Nachleuchtens groß, die Intensität des Leuchtens während und nach der Erregung gering. Mit zunehmendem Metallgehalt erfolgt vor allem eine Mehrfachbesetzung[4]), daneben wohl auch eine Neubildung von Zentren[5]). Enthält das Zentrum eine größere Zahl von Molekülen der Fremdmetallverbindung, so werden auch bei der Erregung mehr Elektronen abgespalten. Die Zahl der Elektronen, die aus dem Zentrum herausdiffundieren, nimmt jedoch nur wenig zu; denn der größte Teil der abgetrennten Elektronen wird noch innerhalb der Zentren von ionisierten Teilchen wieder aufgenommen, wobei das als Momentanleuchten bezeichnete Licht ausgestrahlt wird. Da sich so immer wieder unerregte Zentren zurückbilden, entsteht während des Momentanleuchtens ein Gleichgewichtszustand, so daß ständig eine gewisse Zahl freier Elektronen als „Elektronenwolke" im Zentrum vorhanden ist. Infolgedessen ist während des Momentanleuchtens des Phosphors zwar eine innere, aber keine äußere lichtelektrische Wirkung nachweisbar. Während der Erregung kann auch ein Teil der Elektronen, die schon das Zentrengebiet verlassen hatten, mit ionisierten Teilchen zusammenstoßen und Leuchten erzeugen. Dies wird um so mehr der Fall sein, je höher die Temperatur während der Erregung ist. Es entsteht so das eingangs erwähnte neben dem Momentanleuchten im Leuchten während der Erregung vorhandene *d*-Leuchten. Lenard nahm an, daß die verschiedenen Leuchtprozesse durch das Vorhandensein verschieden gebauter Zentren bedingt seien. Wie sich aus den vorstehenden Ausführungen ergibt, erübrigt sich diese Annahme. Es sind, wie auch Pringsheim[1]) angibt, an den gleichen Zentren verschiedene Leuchtprozesse möglich; ebenso ist Tomaschek[2]) der Auffassung, daß besondere Momentanzentren nicht vorhanden sind.

Wenn somit das Momentanleuchten nichts anderes ist als eine Phosphoreszenz sehr kurzer Dauer, so fragt es sich, ob daneben auch noch Fluoreszenz im Leuchten während der Erregung auftreten kann. Fluoreszenz würde dann vorliegen, wenn die in dem Phosphor enthaltenen Leuchtkomplexe ohne Zwischenschaltung eines anderen Mechanismus, insbesondere ohne Elektronenabtrennung unmittelbar durch Licht erregbar wären. Wie Tomaschek[3]) nachwies, kommt Fluoreszenz bei den Borsäure-Uranin-Phosphoren zweifellos vor. Dagegen ist bei Erdalkali und Zinksulfid-Phosphoren eine unmittelbare Erregung der Leuchtkomplexe mit Sicherheit bisher noch nicht nachgewiesen.

Auf Grund der Untersuchungen von Hirsch[4]) sowie von Lenard und Hausser[5]) ist es möglich, Phosphore herzustellen, bei denen im Leuchten während der Erregung das Momentanleuchten bei weitem das *d*-Leuchten überwiegt. Man kann entweder hohe Metallkonzentrationen anwenden oder bei der Herstellung des Phosphors nur kurz und bei niederer Temperatur glühen, so daß das Produkt nur wenig kristallin ist. Auch die Verschiedenheit der Erregungsverteilungen kann zur Trennung des *m*- vom *d*-Leuchten verwertet werden, z. B. leuchten *CaO*-Phosphore nur bei sehr kurzwelliger Erregung nach, bei längerwelliger Erregung mit Filter-UV. tritt nur Momentanleuchten auf. Es ergab sich nun, daß die sensibilisierende Wirkung z. B. von *Bi* auf das *Sm*-Leuchten auch dann sehr ausgeprägt vorhanden ist, wenn durch irgendeines der erwähnten Verfahren ein Überwiegen des Momentanleuchtens bewirkt wird. Da nach den in diesem Kapitel angestellten Überlegungen das Momentanleuchten seinem Wesen nach sich nicht vom Dauerleuchten unterscheidet, ist auch die sensibilisierende Wirkung in beiden Fällen übereinstimmend zu deuten. Der Fremdmetallzusatz hat nach Tomaschek[7]) zwei voneinander verschiedene Funktionen. Die eine Funktion besteht

1) R. Tomaschek, Sitzungsber. Marburg **63**, 127, 1929.
2) M. Curie, C. R. Acad. Sci. Paris **194**, 1566, 1932; **201**, 1352, 1935; **202**, 751, 1936.
3) R. Tomaschek, a. a. O., S. 122.
4) R. Tomaschek, Sitzungsber. Marburg, a. a. O., S. 127.
5) G. Schumann, Zeitschr. f. Phys. **98**, 261, 1936.

1) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Auflage, S. 157, Berlin 1928.
2) R. Tomaschek, a. a. O., S. 128
3) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **67**, 621, 1922.
4) J. Hirsch, Diss. Heidelberg, S. 41, 1912.
5) P. Lenard und W. Hausser, Sitzungsber. Heidelb. Akad., Abt. A, 12. Abh., S. 40, 1912; P. Lenard, daselbst, 13. Abh., S. 29, 1913.
6) J. Hirsch, a. a. O., S. 64; F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63**, 280, 1920.
7) R. Tomaschek, Sitzungsber. Marburg, a. a. O., S. 120.

in einer Lockerung der Atomfelder der Zentrenmoleküle, wodurch diese auch längerwelliger lichtelektrischer Erregung zugänglich gemacht werden; die andere Funktion besteht darin, die aufgenommene Energie als Lichtenergie zu emittieren. Für die Wirkung eines Metalles als Sensibilisator kommt es nur auf die erstere, nicht auf die letztere Funktion an. Indessen ist die Fähigkeit eines Metalles die erregende Adsorption besonders in den langwelligen Spektralgebieten hervorzurufen oder zu verstärken[1]), zwar eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingung zu seiner Eignung als Sensibilisator. Denn Wismut vermag zwar wohl die Samarium-, aber nicht die Praseodymphosphoreszenz zu sensibilisieren. Es ist anzunehmen, daß zur sensibilisierenden Wirkung noch eine besondere Koppelung zwischen den beiden Fremdmetallkomplexen nötig ist; jedoch sind hierüber nähere Aussagen bisher noch nicht möglich.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die Kenntnis der sensibilisierenden Wirkung einzelner Metalle auch von Bedeutung ist für die Lumineszenz von Mineralien. Przibram[2]) erwähnte bereits die Möglichkeit, daß durch die Gegenwart von Schwermetallverbindungen die Emission von Fluoriten, die seltene Erden enthalten, verstärkt werden könnte[3]).

g) Übersicht über das Auftreten einer sensibilisierenden Wirkung während der Erregung von Phosphoren mit Filter-UV.

Zweites Fremdmetall	Phosphore					
	CaSSm	*SrSSm*	*CaSPr*	*SrSPr*	*CaSAg*	*SrSAg*
Bi	+	+	—	—		
Pb	(+)	+	+	+		
Ag	—	—	⊕	—		
Cu	—	—	—	—		
Pr					—	+
Sm, Nd, Y					—	—

+ Wirkung vorhanden; (+) Wirkung nur in der Hitze; ⊕ schwache Wirkung; — keine Wirkung.

Zusammenfassung.

1. In einer vorausgegangenen Veröffentlichung[4]) wurde gezeigt, daß durch Zusatz von *Bi* zu *Sm*-Phosphoren die *Sm*-Emission einer Erregung durch Spektralgebiete zugänglich gemacht werden kann, durch die *Sm*-Phosphore an sich nicht oder nur gering erregbar sind. In der vorliegenden Arbeit werden weitere Fälle derartiger Sensibilisierungen beschrieben. Auffallend ist die spezifische Wirkung einzelner Metalle, z. B. ist *Bi* zwar bei *Sm*- aber nicht bei *Pr*-Phosphoren wirksam, *Pb* sowohl bei *Sm*- wie bei *Pr*-Phosphoren, *Cu* weder bei *Sm*- noch bei *Pr*-Phosphoren (vgl. Übersichtstabelle).

2. Der Sensibilisierungseffekt konnte in mehreren Fällen nur im Leuchten während der Erregung beobachtet werden. Es wurde daher versucht, zu neueren Erfahrungen angepaßten Vorstellungen von den Vorgängen im Leuchten während der Erregung zu gelangen. Der von Lenard als Momentanleuchten bezeichnete, phosphoroskopisch schnell abklingende Anteil des Leuchtens während der Erregung ist danach als schnell abklingende Phosphoreszenz nicht als Fluoreszenz anzusehen. Fluoreszenz ist bei Sulfidphosphoren mit Sicherheit bisher nicht nachgewiesen. Beim Momentanleuchten wird ebenso wie beim Dauerleuchten die Lichtemission durch die Rückkehr von bei der Erregung abgetrennten Elektronen erzeugt. Der Unterschied zwischen Momentan- und Dauerleuchten besteht lediglich darin, daß im ersteren Falle die Elektronenrückkehr unmittelbar nach der Abtrennung erfolgt, während im letzteren Falle zunächst eine Aufspeicherung im Gitter erfolgt.

Dementsprechend beruht das Auftreten des Sensibilisierungseffektes im Momentanleuchten auf denselben Bedingungen wie im Dauerleuchten, und zwar zunächst darauf, daß durch die Gegenwart eines zweiten Fremdmetalles die Energieabsorption der Zentrenmoleküle besonders im längerwelligen Gebiete verstärkt oder überhaupt erst ermöglicht wird. Die aufgenommene Energie kann dann mehr oder weniger vollständig auf das andere anwesende Fremdmetall bzw. dessen Verbindungen übertragen werden und zur Lichtemission anregen.

1) Auf die Bedeutung der Gegenwart von Fremdstoffen für eine Verstärkung der Elektronenemission hat bereits Travniček hingewiesen (Ann. d. Phys. **79**, 255, 1926).

2) K. Przibram, Sitzungsber. Wien. Akad., Abt. IIa, **141**, 287, 1932.

3) Eine Verstärkung der Thermolumineszenz von *Mn*-haltigen Zinkboratgläsern erzielte B. E. Cohn durch Zusatz von *Ce* (Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1930).

4) S. Rothschild, Physik. Zeitschr. **35**, 557, 1934.

(Eingegangen 20. August 1936.)

Die Rolle der Fresnelschen Mitführung des Lichtes beim Airyschen Versuch.

Von Anton Hammer.

Für die „Physik des Äthers" sind optische Erscheinungen an bewegten Medien von grundlegender Bedeutung[1]). Zu ihnen gehört die Aberration der Fixsterne. Diese erscheinen uns wegen der Erdbewegung nicht an ihrem wahren Ort, sondern um den Aberrationswinkel verschoben. Auf Grund falscher Überlegungen tauchte die Vermutung auf, daß dieser Winkel abhängig sei vom Medium, welches das Licht im Fernrohr zu durchlaufen hat. Experimentell wurde jedoch von Airy 1871 die Unabhängigkeit der Aberration vom eingeschalteten Medium nachgewiesen. Er maß mit einem Fernrohr, das mit Wasser gefüllt war, den nämlichen Aberrationswinkel, wie ohne Wasserfüllung. Da Fresnel dieses Ergebnis als Erster ableitete und dabei seine Theorie der Mitführung des Lichtes benutzte[2]), mag die Meinung entstanden sein, es sei zur Deutung des Airyschen Versuchs notwendig, eine Mitführung des Lichtes anzunehmen. Jedenfalls tritt sie in den späteren Erklärungen desselben auf. In der neuesten Auflage von Grimsehls Lehrbuch der Physik[3]) heißt es z. B.: „Da das Licht im Wasser sich langsamer fortpflanzt ..., könnte man erwarten, daß bei Wasserfüllung ein größerer Aberrationswinkel herauskommen würde". Daß man dies nicht erwarten kann, soll die folgende Ausführung zeigen. Gleichgültig ob eine Mitführung des Lichtes existiert oder nicht, es muß sich der gleiche Aberrationswinkel ergeben mit und ohne Wasserfüllung. Der Grund für das Ergebnis Airys liegt nicht „darin, daß die Lichtbewegung seitlich mitgenommen wird, wobei die Verlangsamung in der Strahlrichtung gerade wieder unwirksam gemacht wird." Welche Rolle tatsächlich die Mitführung spielt, wird klar, wenn man den Strahlengang im wassergefüllten Fernrohr ohne und mit Annahme derselben betrachtet. Dabei ist es wesentlich, das System des ruhend gedachten Äthers und das relativ zu ihm bewegte Beobachtersystem genau auseinanderzuhalten. Es führt zu Mißverständnissen, wenn man längs des Strahlengangs das Bezugsystem ändert[4]).

1) Vgl. z. B. O. Mathias, Die Geschichte des Michelsonversuchs und seine Bedeutung für die moderne Physik, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht **44**, 168, 1931.

2) Ann. de chim. et de phys. **9**, 57, 1818.

3) Grimsehl-Tomaschek, Bd. II, 2, 6. Auflage, S. 389, 1934.

4) Vgl. die Figur in Chwolsons Lehrbuch der Physik II, 2. Auflage, S. 259, 1904 und in Grimsehls Lehrbuch der Physik II, 2. 6. Auflage, S. 389, 1934.

Die Aberration der Fixsterne läßt sich unter der Annahme eines ruhenden Äthers in folgender Weise erklären. In der Stellung 1 sei das Fernrohr relativ zum Äther in Ruhe und nach dem wirklichen Ort des Fixsterns gerichtet. Der von dem Stern kommende Strahl verläuft in der Achse des Fernrohrs. Von dem durch die Linsen bedingten Strahlengang sei abgesehen. An ihrer Stelle denken wir uns Eintritts- und Austrittsblenden.

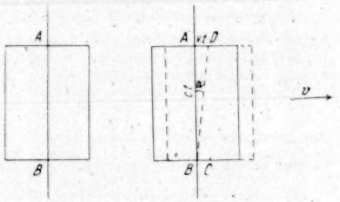

Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. Das Fernrohr ruht relativ zum Äther.
Fig. 2. Das Fernrohr bewegt sich mit der Geschwindigkeit v relativ zum Äther.

Den Strahl im System des ruhenden Äthers nennen wir absoluten Strahl (ausgezeichnet). Bewegt sich das Rohr senkrecht zu diesem, so verläuft er natürlich noch ebenso wie zuvor. Das Licht jedoch, das die obere Blende passiert hat, kann durch die untere Blende nicht mehr austreten. Denn diese gelangt nach C in der Zeit t, in der sich das Licht durch das Rohr fortpflanzt (Fig. 2), es trifft links neben der Austrittsblende auf. In einem mit dem Fernrohr mitbewegten Koordinatensystem erfolgt die Lichtbewegung längs der gestrichelten Geraden, wir erhalten den relativen Strahl DB. Damit der Strahl wieder aus dem Fernrohr austritt, bringt der Beobachter die Austrittsblende an den Auftreffpunkt. Er dreht das Rohr um den Winkel α, so daß der relative Strahl in der Achse des Fernrohres verläuft (Fig. 3).

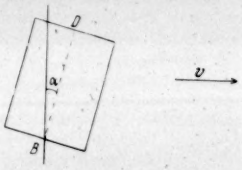

Fig. 3. Fernrohr um den Aberrationswinkel gedreht.

Der Winkel α ergibt sich aus der Fig. 2 zu $\operatorname{tg}\alpha = \frac{v_s}{c}$ oder $\alpha = \frac{v_s}{c}$, da α klein ist; c ist die Lichtgeschwindigkeit, v_s die Geschwindigkeits-

komponente des Rohres senkrecht zum absoluten Strahl. Beobachten kann man nur Änderungen des Aberrationswinkels:

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta v_s}{c}$$

v setzt sich zusammen aus einer gleichförmigen Bewegung des Sonnensystems und der allein veränderlichen, ungleichförmigen der Erde um die Sonne. Δv ist also gleich Δu, der Änderung der Erdgeschwindigkeit u in ihrer Bahn um die Sonne. Der scheinbare Ort des Fixsterns heute ist um den Winkel $\frac{2u_s}{c}$ gegen den scheinbaren Ort nach einem halben Jahr, beide um den Winkel $\frac{u_s}{c}$ gegen den Ort des Sterns verschoben, der sich für $\Delta v = o$ ergibt.

Ohne eine weitere Annahme läßt sich das Ergebnis des Airyschen Versuchs erklären. In das Rohr sei eine Wasserschicht eingeschaltet. Dann erhalten wir folgendes Bild:

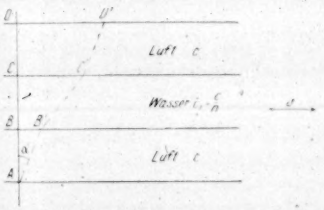

Fig. 4. Absoluter und relativer Strahl ohne Mitführung.

Der Einfachheit halber sind alle drei Schichten gleich dick gezeichnet. Ruht das Rohr im Äther, so kann man den absoluten Strahl (ausgezeichnet) durch die Blenden A, B, C, D festlegen. Den Verlauf eines Strahles, der in A ankommt, verfolgen wir im System des bewegten Fernrohrs rückwärts. Der absolute Strahl braucht, um von B nach A zu kommen, die Zeit t_1. In dieser Zeit bewegt sich die Blende B nach B'. Der relative Strahl verläuft von B' nach A. Dabei ist:

$$BB' = vt_1$$
$$AB = ct_1$$

Also

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{v}{c}.$$

Um diesen Winkel, den gewöhnlichen Aberrationswinkel, scheint dem Beobachter der Stern gegen seine wahre Stellung verschoben. Wohl ist der Winkel im Wasser ein anderer, da man aber bei dem Versuch den Strahl in Luft austreten läßt, ergibt sich notwendigerweise der gewöhnliche Aberrationswinkel.

In der Zeit t_2, die das Licht braucht, um von C nach B zu gelangen, wird die Blende, die sich ursprünglich in C befand um die Strecke vt_2 verschoben:

$$CC' = BB' + vt_2 = v(t_2 + t_1).$$

Da sich Wasser zwischen C und B befindet, ist $t_2 > t_1$, die Verrückung CC' größer als $2 \cdot BB'$. In der Zeit t_3 kommt noch für D eine Verrückung hinzu, die gleich BB' ist.

$$DD' = CC' + BB' = BB' + vt_2 + BB'.$$

Damit haben wir den gesamten relativen Strahlengang. Der Aberrationswinkel ist unabhängig von Medien, die zwischen Beobachter und Stern eingeschaltet sind und nur abhängig von dem Medium, in dem sich der Beobachter befindet. Das Ergebnis Airys ist also von vornherein

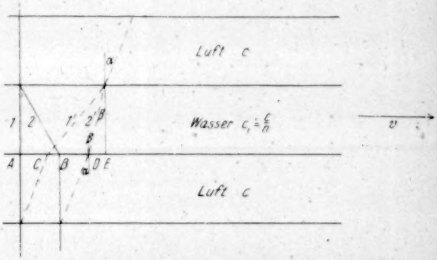

Fig. 5. Absoluter und relativer Strahl ohne und mit Mitführung.

selbstverständlich. Insbesondere braucht man zu seiner Erklärung nicht die Fresnelsche Mitführung. Wohl aber kann man diese ableiten, wenn man die Forderung aufstellt, daß für den relativen Strahlengang das Brechungsgesetz gelten soll.

In der Fig. 5 ist der bisher angenommene Strahlengang mit 1 (absoluter Strahl), bzw. 1′ (relativer Strahl) und der Strahlengang, wie er sich aus dem Brechungsgesetz ergibt, mit 2 bzw. 2′ bezeichnet. Der neue Strahl ist im Wasser in der Bewegungsrichtung verschoben. Dies ist nur möglich, wenn eine Mitführung des Lichtes durch das bewegte Wasser auftritt. Mitgenommen wird der absolute Strahl, denn das Wasser bewegt sich relativ zum ruhenden Äther. Nach dem Austritt aus dem Wasser nimmt der Strahl wieder die gleiche Richtung an wie vor dem Eintritt, denn die Wellenfronten werden durch die Mitführung nur parallel verschoben, nicht gedreht. In der Zeit t_2 wird der Strahl um AB nach rechts

mitgenommen. Wir erhalten den absoluten Strahl 2. Macht man die gleiche Überlegung über die Blendenverschiebung wie zuvor, so ergibt sich der relative Strahl 2′. Die Figur veranschaulicht:

$$AB = CD = q t_1 ;$$

q = Mitführungsgeschwindigkeit;

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{DE}{c_1 t_2} ; \quad c_1 = \frac{c}{n} ;$$

$$DE = \frac{c}{n} t_2 \cdot \operatorname{tg}\beta .$$

Fordert man nun, daß im mitbewegten Koordinatensystem das Brechungsgesetz gilt, so ist:

Wegen

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n \quad \text{oder, da } \alpha \text{ und } \beta \text{ klein sind:}$$

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{1}{n} \operatorname{tg}\alpha \quad \text{und weil} \quad \operatorname{tg}\alpha = \frac{v}{c} ,$$

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{v}{cn} .$$

Weiter gilt:

$$CE = v t_2$$

$$CD = q t_2$$

$$DE = \frac{c}{n} t_2 \cdot \operatorname{tg}\beta = \frac{v}{n^2} t_2$$

$$DE = CE - CD$$

$$\frac{v}{n^2} = v - q$$

$$q = v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right) .$$

Das ist die Fresnelsche Mitführung.

Außerhalb des Wassers verlaufen die beiden relativen Strahlen parallel. Die Richtung, in welcher der Stern erscheint, ist also beidemal die gleiche. Welcher der beiden Strahlen der richtige ist, wäre nur zu entscheiden, wenn man im Wasser beobachtete. Um zur Fresnelschen Mitführung zu kommen, mußten wir die Zusatzannahme machen, daß für die relativen Strahlen das Brechungsgesetz gilt. Es ist klar, daß die Annahme der Mitführung umgekehrt zum Brechungsgesetz führt, so daß Brechungsgesetz für relative Strahlen und Mitführung sich gegenseitig bedingen. Notwendig zur Erklärung des Airyschen Versuchs sind sie jedoch nicht. Bei konsequenter Trennung von absolutem und relativem System erhält man:

1. Gültigkeit des Brechungsgesetzes im relativen System und damit notwendigerweise Mitführung im absoluten System, also im absoluten System einen Strahlengang, der nicht im Einklang steht mit dem gewöhnlichen Brechungsgesetz, oder
2. keine Mitführung und damit Gültigkeit des gewöhnlichen Brechungsgesetzes im absoluten System, keine Gültigkeit des Brechungsgesetzes im relativen System.

Beide Male hat der austretende Strahl die gleiche Richtung. Das Airysche Experiment bildet keine Stütze für die Fresnelsche Mitführung und damit für das Brechungsgesetz für relative Strahlen, da man auch ohne diese Annahme sein Ergebnis erklären kann. Für den Beobachter, der sich in Luft befindet, ist es gleichgültig, welche Richtung der Strahl im Wasser hat. Man könnte z. B. eine andere Mitführung als die Fresnelsche annehmen, ohne daß die Strahlenrichtung für den Beobachter in Luft eine andere wäre. Das Brechungsgesetz für relative Strahlen würde dann allerdings nicht mehr gelten, wie in dem Fall, daß keine Mitführung angenommen wird.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 22. August 1936.)

Über die Beeinflussung von Umwandlungstemperaturen durch ein äußeres Magnetfeld.

Von E. Justi.

Wenn die verschiedenen Phasen eines einheitlichen Stoffes unterschiedliche magnetische Permeabilität besitzen, so ändert sich ihre Energie in einem Magnetfeld verschieden stark; dann vermag ein Magnetfeld das Gleichgewicht zwischen den Phasen eines Stoffes zu stören und somit Verschiebungen von Gleichgewichtstemperaturen und Gleichgewichtsdrucken hervorzurufen.

Zu einem Versuch über die Größe dieser magnetischen Temperaturverschiebung erschien die Beobachtung der Schmelztemperatur des reinen Sauerstoffs geeignet, weil man diese auf wenige $^1/_{1000}°$ genau messen kann, und weil sich die Suszeptibilitäten des gasförmigen, flüssigen und γ-kristallinen Sauerstoffs am Tripelpunkt (54,33° abs) nach den Untersuchungen von Onnes und Perrier[1]) erheblich unterscheiden. Entsprechende Versuche, die mit einem Bleiwiderstandsthermometer ausgeführt wurden, und bei denen die geringe magnetische Widerstandszunahme des Bleis nach Kapitza[2]) berücksichtigt wurde, ergaben keine meßbare Verschiebung der Schmelztemperatur. Da der Einfluß eines

1) K. Onnes und A. Perrier, Comm. Leiden Nr. 139a und 139c.

2) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. (A), **123**, 292, 1929.

Magnetfeldes aber grundsätzlich vorhanden sein muß, wurde seine Größe mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes aus dem bekannten Suszeptibilitäts- und Entropiesprung berechnet; obwohl die Rechnung nichts grundsätzlich Neues bietet, sei sie hier kurz mitgeteilt, weil sie nach verschiedenen entsprechenden Messungen zu urteilen unbekannt ist.

Am Tripelpunkt herrscht Gleichgewicht, wenn die freien Enthalpien G ($G = U + p \cdot V - T \cdot S$; U = innere Energie; p = Druck; V = spez. Volumen; T = abs. Temperatur; S = Entropie, alles je Mol) der drei Phasen 1, 2, 3 einander gleich sind, d. h. wenn

$$G_1(T, p, H) = G_2(T, p, H) = G_3(T, p, H) \quad (1)$$

ist. Für eine kleine Änderung des Gleichgewichts durch Variierung einer der drei Zustandsgrößen T, p oder H (H = magnet. Feldstärke) berechnet man diejenigen der beiden andern Zustandsgrößen aus

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial G_1}{\partial T}dT + \frac{\partial G_1}{\partial p}dp + \frac{\partial G_1}{\partial H}dH \\ = \frac{\partial G_2}{\partial T}dT + \frac{\partial G_2}{\partial p}dp + \frac{\partial G_2}{\partial H}dH \\ = \frac{\partial G_3}{\partial T}dT + \frac{\partial G_3}{\partial p}dp + \frac{\partial G_3}{\partial H}dH \end{aligned}\right| \quad (2)$$

und setzt man hier in bekannter Weise

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial p} = V \text{ und } \frac{\partial G}{\partial H} = M$$

(M = Magnetisierung $= \chi \cdot H$; χ = Molsuszeptibilität), so lautet (2) jetzt:

$$\left.\begin{aligned} -S_1 dT + V_1 dp + M_1 dH \\ = -S_2 dT + V_2 dp + M_2 dH \\ = -S_3 dT + V_3 dp + M_3 dH. \end{aligned}\right| \quad (3)$$

Daraus kann man nun die relativen Temperatur-, Druck- und Feldstärkeänderungen berechnen; es ist nämlich

$$\left.\begin{aligned} dT : dp : dH = \{(V_2M_3 - V_3M_2) + (V_3M_1 - V_1M_3) + (V_1M_2 - V_2M_1)\} : \{(S_2M_3 - S_3M_2) \\ + (S_3M_1 - S_1M_3) + (S_1M_2 - S_2M_1)\} : \{(S_3V_2 - S_2V_3) + (S_1V_3 - S_3V_1) + (S_2V_1 - S_1V_2)\}. \end{aligned}\right| \quad (4)$$

Danach ist die uns interessierende Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur durch das äußere Magnetfeld

$$\left.\begin{aligned} \frac{dT}{dH} = \{(V_2M_3 - V_3M_2) + (V_3M_1 - V_1M_3) + (V_1M_2 - V_2M_1)\} : \{(S_3V_2 - S_2V_3) \\ + (S_1V_3 - S_3V_1) + (S_2V_1 - S_1V_2)\}. \end{aligned}\right| \quad (4a)$$

Nun sind zwar die Molsuszeptibilitäten größenordnungsmäßig gleich, aber das Molvolumen der Gasphase wegen des kleinen Tripelpunktsdruckes von nur 1,2 mm Hg[1]) etwa 10^5mal größer als das der flüssigen und kristallinen Phase; infolgedessen sind in (4a) die V_2 und V_3 enthaltenden Glieder vernachlässigbar, und man erhält, weil sich V_1 in Zähler und Nenner heraushebt, statt dessen einfach

$$\frac{dT}{dH} = \frac{(M_2 - M_3)}{(S_2 - S_3)} = \frac{H \cdot \Delta\chi}{\Delta S} = \frac{T \cdot H \cdot \Delta\chi}{Q}, \quad (5)$$

wobei $\Delta\chi$ die unstetige Änderung der Molsuszeptibilität des flüssigen O_2 beim Kristallisieren bedeutet, und $\Delta S = S_2 - S_3$ die entsprechende Entropieunstetigkeit, die wegen der Reversibilität des Vorganges zu Q/T angesetzt werden kann. Die Gleichung (5) entspricht formal ganz der Clausius-Clapeyronschen Gleichung und entsteht dann aus ihr, wenn man p durch H und V durch M ersetzt, wie es Rutgers[2]) getan hat, um die magnetische Verschiebung des Supraleitfähigkeits-Sprungpunktes von Zinn heuristisch zu beschreiben.

Integriert man (5) und setzt die Integrationskonstante gleich der Gleichgewichtstemperatur T_g bei $H = 0$, so erhält man

$$\ln \frac{T}{T_g} = \frac{H^2 \cdot \Delta\chi}{2Q}, \quad (6)$$

und wenn man dann noch für $T - T_g \Delta T$ einführt und die Näherungsformel $\ln(1 + \varepsilon) = \varepsilon$ anwendet, so folgt schließlich

$$\frac{T}{T_g} = \frac{H^2 \Delta\chi}{2Q}. \quad (7)$$

Nun kann man die magnetische Verschiebung des Sauerstoffschmelzpunktes sofort berechnen; denn $\Delta\chi$ ist durch die Untersuchungen von Onnes und Perrier[1]) mit $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ je Gramm $= 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ je Mol bekannt, und die molare Schmelzwärme beträgt nach Clusius[2])

1) E. Justi, Ann. d. Phys. **10**, 983, 1931.
2) Rutgers, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 75c.

1) K. Onnes und A. Perrier, Comm. Leiden Nr. 139a und 139c.
2) K. Clusius, Zeitschr. f. Phys. Chem (B) **3**, 411, 1929.

10^7 cal/Mol, ist also mit $10^7 \cdot 4{,}2 \cdot 10^7$ Erg/Mol einzusetzen. Dann erhält man für den oben erwähnten Versuch mit $H = 10^4$ Gauß eine Schmelzpunkterhöhung von $^3/_{10000}°$, die also unter der Beobachtungsgrenze liegt.

Auch für andere Umwandlungen, die mit einer unstetigen Suszeptibilitätsänderung verknüpft sind, ist die magnetische Verschiebbarkeit der Umwandlungstemperatur sehr gering. Z. B. errechnet man nach (7) für die $\alpha - \gamma$-Umwandlung des Eisens (A_3-Umwandlung) bei 1185° abs mit einer Wärmetönung von etwa 6,7 cal/g[1]) und einem $\Delta\chi$[1]) von etwa $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ je Gramm eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur von nur $^2/_{1000}°$, falls 10000 Gauß angelegt werden. Nicht anwendbar ist die Formel (7) auf Umwandlungen höherer Art, die ohne Unstetigkeiten von S und χ vor sich gehen; hier würde nach (6) $\Delta T = 0/0$, also unbestimmt, und muß dann aus den Ableitungen der Größen χ und S nach der Temperatur oder dem Druck berechnet werden, wie dies Justi und von Laue[2]) gezeigt haben. Zu diesen Fällen rechnen die Curiepunkte etwa des Ni, überhaupt alle Umwandlungen, die ohne Änderung der Kristallstruktur vor sich gehen[3]).

1) P. Oberhoffer, Das technische Eisen, Berlin 1925, Verlag J. Springer.
2) E. Justi und M. v. Laue, Sitzber. Berl. Akad. Wiss. Phys. Math. Kl. 1934, S. 237.
3) E. Justi und M. v. Laue, Phys. Zeitschr. **35**, 945, 1934.

Die hier abgeleitete Formel kann auch ohne weiteres auf die Frage der elektrischen Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur angewendet werden, wenn man statt der magnetischen Feldstärke die elektrische und statt der Suszeptibilität die Polarisation einführt. Der Einfluß des elektrischen Feldes ist aber noch geringer als der des magnetischen, wie eine Nachrechnung an einem praktischen Beispiel zeigt. Dies liegt daran, daß man im Laboratorium nicht leicht so hohe elektrische wie magnetische Feldstärken erzeugen kann, wobei man den Vergleich in absoluten Einheiten auszuführen hat.

Zusammenfassung.

Wenn die Phasen eines Einstoffsystems verschiedene magnetische Suszeptibilität besitzen, kann seine Gleichgewichtstemperatur grundsätzlich durch ein äußeres Magnetfeld verschoben werden; diese Verschiebung läßt sich aus leicht meßbaren Größen wie dem Suszeptibilitätssprung und dem Entropiesprung bei einer Phasenumwandlung streng berechnen. Die direkte Messung der Verschiebung entzieht sich durch ihre Kleinheit meist der Beobachtung.

Berlin-Charlottenburg, den 12. Oktober 1936.

(Eingegangen 15. Oktober 1936.)

NACHRICHTEN.

Ernannt: Der Dozent für Physikalische Chemie an der Universität Heidelberg, Dr. Wilhelm Dirscherl in gleicher Eigenschaft an der Universität Frankfurt a. M., der a. o. Professor an der Universität Köln Dr. Hans Falkenhagen zum beamteten a. o. Professor der theoretischen Physik an der Technischen Hochschule Dresden, der Dozent an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Wolfgang Seith zum a. o. Professor der Physikalischen Chemie ebenda, der ord. Professor für angewandte Mathematik an der Universität Göttingen Dr. Erhard Tornier in gleicher Eigenschaft an der Universität Berlin, der frühere Dozent an der Universität Berlin, zuletzt Professor an der Harvard University in Cambridge Mass. USA., Dr. Eberhard Hopf zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig, der ord. Professor für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Richard Becker in gleicher Eigenschaft an der Universität Göttingen, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Werner Kuhn vertretungsweise zum ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Kiel, der Privatdozent an der Universität Wien Professor Dr. Arthur Haas zum ord. Professor für Physik an der Universität der Notre Dame USA.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Experimentalphysik und Vorstand des Physikalischen Institutes der Universität Graz Dr. Hans Benndorf, der ord. Professor für Apparatebau und Fabrikanlagen der chemischen Industrie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Philipp Schuberg.

Ehrung: Der Staatspräsident der Republik Polen, früherer ord. Professor für anorganische und Elektrochemie an der Universität Lemberg, Dr. Ignaz Moscicki wurde zum Ehrendoktor der Universität Posen ernannt.

Gestorben: Der Assistent am organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München Dr. Friedrich Wilhelm Neumann, der Direktor des Magnetischen Observatoriums der Universität Berlin Professor Dr. Alfred Nippoldt, der frühere ord. Professor für angewandte Chemie an der Universität Münster Dr. Aloys Börner.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. III. Vj. 1936: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.